N° d'ordre : 130

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard BRIGAND

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR - CHIMISTE E.N.S.C.B.

PEROXYDATION D'HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS

Soutenue le 29 octobre 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*

H. BOUAS-LAURENT, Professeur .....

J. MOULINES, Maître de Conférences.. } *Examinateurs*

C. FILLIATRE, Docteur ès Sciences ...

— 1969 —

N° d'ordre : 130

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Gérard BRIGAND

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

INGÉNIEUR - CHIMISTE E.N.S.C.B.

PEROXYDATION D'HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS

Soutenue le 29 octobre 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*

H. BOUAS-LAURENT, Professeur .....

J. MOULINES, Maître de Conférences.. } *Examinateurs*

C. FILLIATRE, Docteur ès Sciences ...

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

-=-=-=-=-

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M.	MILLOUX	
M.	DANGEARD	
M.	CAU	
M.	GENEVOIS	

Professeurs -

M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Physiologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale
M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	ARZEILIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. RIBEREAU-GAYON ..... Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER ..... Chimie minérale
M. CREAC'H ..... Biologie animale
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND .....Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Mle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mle LAFFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie Physique

M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT .....Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N ..... Informatique

Maître de conférence honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal Chimie oenologie
Mle DUTRIEU ..... Physiologie animale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. MINNAERT ..... Physique théorique
M. N. ..... Chimie minérale

Conseiller Administratif -

M. LLORENS

A mes Parents

A ma Fiancée

A tous les Miens

A Monsieur le Professeur Robert LALANDE

Directeur de
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux.

A Monsieur Claude FILLIATRE

Maître-Assistant
à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux, m'a accueilli dans son service. Après avoir été à l'origine de ce travail, il a accepté de présider mon Jury de thèse. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur FILLIATRE qui eut la charge de m'initier aux travaux de Recherche, m'a fait profiter de toute son expérience. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde gratitude.

J'exprime à Monsieur le Professeur BOUAS-LAURENT mes vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

J'ai bénéficié tout au long de ce travail des conseils précieux et efficaces de Monsieur MOULINES. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance la plus sincère.

Je voudrais remercier ici tous ceux qui m'ont prodigué aide et conseils dans des domaines qui leur étaient propres, en particulier, Messieurs BOURGEOIS, CAZAUX et PETRAUD, ainsi que Mesdames BLANCHARD et DUPUY pour la part qu'elles ont prise à la réalisation de ce mémoire.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire en raison de l'amitié et de la compréhension qu'ils m'ont toujours témoignées.

INTRODUCTION

La décomposition des hydroperoxydes par certains ions métalliques, en présence de composés possédant un ou plusieurs hydrogènes labiles est une voie d'accès générale aux peroxydes dissymétriques. KHARASCH et ses collaborateurs ont, en effet, obtenu des peroxydes à partir de substrats aussi différents que : le cyclohexène, l'octène-1, le cumène, l'α-méthylcyclohexanone, la cyclohexanone, la diméthylaniline, le xylène et le dioxanne-1,4.

Certains auteurs ont ensuite appliqué cette réaction à d'autres composés et, en particulier, à diverses oléfines. Par contre, les hétérocycles oxygénés ne paraissent pas avoir été étudiés, sauf le dioxanne-1,4. Dans ce cas, la molécule possédant quatre sommets identiques, la formation d'un peroxyde montre seulement que les sommets en α d'un oxygène peuvent être réactifs. Dans ces conditions, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à la peroxydation de composés hétérocycliques oxygénés dont nous avons fait une étude systématique, afin de préciser leur réactivité.

Après avoir rappelé les méthodes anciennes de préparation des peroxydes, nous envisagerons le mécanisme de la réaction utilisée et la stabilité des peroxydes organiques.

Dans une première partie, nous exposerons la peroxydation de dérivés hétérocycliques monooxygénés : le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne, auxquels nous avons rattaché le trioxanne.

La structure des peroxydes obtenus est déterminée par des méthodes chimiques et physico-chimiques. Les positions

en α de l'hétéroatome sont les seules réactives. Les produits secondaires de la réaction proviennent vraisemblablement de la décomposition du peroxyde dans le milieu réactionnel. La spectrométrie de masse permet de mettre en évidence un mode de fragmentation commun à ces trois peroxydes.

Nous envisagerons ensuite, dans la deuxième partie, le cas des hétérocycles dioxygénés-1,3. Nous comparerons ainsi la réactivité des positions entre deux atomes d'oxygènes et en α d'un seul oxygène dans les molécules de dioxolanne-1,3, méthyl-2 dioxolanne-1,3, dioxanne-1,3 et diméthyl-5,5 dioxanne-1,3. Nous avons montré que les produits secondaires observés (monoesters de diols) pouvaient provenir de la décomposition du peroxyde le moins stable.

La troisième partie nous permettra de comparer l'activation due à une double liaison et celle due à un oxygène.

Pour cela, nous avons utilisé le dihydro-2,3,4H pyranne, le dihydro-2,5 furanne et le dihydro-2,3 furanne. Dans tous les cas, l'influence de la double liaison est prépondérante.

Notre étude sera ainsi divisée :

La décomposition des hydroperoxydes par certains ions métalliques, en présence de composés possédant un ou plusieurs hydrogènes labiles est une voie d'accès générale aux peroxydes dissymétriques. KHARASCH et ses collaborateurs ont, en effet, obtenu des peroxydes à partir de substrats aussi différents que : le cyclohexène, l'octène-1, le cumène, l'α-méthylcyclohexanone, la cyclohexanone, la diméthylaniline, le xylène et le dioxanne-1,4.

Certains auteurs ont ensuite appliqué cette réaction à d'autres composés et, en particulier, à diverses oléfines. Par contre, les hétérocycles oxygénés ne paraissent pas avoir été étudiés, sauf le dioxanne-1,4. Dans ce cas, la molécule possédant quatre sommets identiques, la formation d'un peroxyde montre seulement que les sommets en α d'un oxygène peuvent être réactifs. Dans ces conditions, nous nous sommes plus particulièrement intéressé à la peroxydation de composés hétérocycliques oxygénés dont nous avons fait une étude systématique, afin de préciser leur réactivité.

Après avoir rappelé les méthodes anciennes de préparation des peroxydes, nous envisagerons le mécanisme de la réaction utilisée et la stabilité des peroxydes organiques.

Dans une première partie, nous exposerons la peroxydation de dérivés hétérocycliques monooxygénés : le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne, auxquels nous avons rattaché le trioxanne.

La structure des peroxydes obtenus est déterminée par des méthodes chimiques et physico-chimiques. Les positions

en α de l'hétéroatome sont les seules réactives. Les produits secondaires de la réaction proviennent vraisemblablement de la décomposition du peroxyde dans le milieu réactionnel. La spectrométrie de masse permet de mettre en évidence un mode de fragmentation commun à ces trois peroxydes.

Nous envisagerons ensuite, dans la deuxième partie, le cas des hétérocycles dioxygénés-1,3. Nous comparerons ainsi la réactivité des positions entre deux atomes d'oxygènes et en α d'un seul oxygène dans les molécules de dioxolanne-1,3, méthyl-2 dioxolanne-1,3, dioxanne-1,3 et diméthyl-5,5 dioxanne-1,3. Nous avons montré que les produits secondaires observés (monoesters de diols) pouvaient provenir de la décomposition du peroxyde le moins stable.

La troisième partie nous permettra de comparer l'activation due à une double liaison et celle due à un oxygène.

Pour cela, nous avons utilisé le dihydro-2,3,4H pyranne, le dihydro-2,5 furanne et le dihydro-2,3 furanne. Dans tous les cas, l'influence de la double liaison est prépondérante.

Notre étude sera ainsi divisée :

GENERALITES SUR LES PEROXYDES
TECHNIQUES ET METHODES GENERALES

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I — Peroxydation du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne

CHAPITRE II — Peroxydation du trioxanne

CHAPITRE III — Spectrométrie de masse

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I — Peroxydation du dioxolanne-1,3 et du méthyl-2 dioxolanne-1,3

CHAPITRE II — Peroxydation du dioxanne-1,3 et du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3

TROISIEME PARTIE

Peroxydation du dihydro-2,3,4H pyranne, du dihydro-2,5 furanne et du dihydro-2,3 furanne.

RESUME ET CONCLUSIONS

GENERALITES
SUR LES PEROXYDES

Les peroxydes organiques peuvent être représentés par la formule générale R-O-O-R'. L'un des deux groupes R et R' peut être un hydrogène ; nous avons dans ce cas un hydroperoxyde. Ces groupes sont identiques dans le cas des peroxydes symétriques. Les peroxydes dissymétriques, où R et R' sont différents, sont les plus difficiles à synthétiser.

Nous envisagerons tout d'abord les méthodes générales de préparation des peroxydes organiques :

I - METHODES DE SYNTHESE

A - *METHODES CLASSIQUES*

1°) Action d'un hydroperoxyde sur un sulfate de dialkyle

Cette méthode, très utilisée, ne conduit néanmoins qu'aux peroxydes et hydroperoxydes d'alkyle aliphatiques. A partir du peroxyde d'hydrogène, on obtient un hydroperoxyde ou un peroxyde symétrique suivant les quantités de réactifs mises en jeu. Les hydroperoxydes peuvent être utilisés pour la synthèse de peroxydes dissymétriques.

- dans le cas du peroxyde d'hydrogène :

$$R\text{-}SO_4\text{-}R + HOOH \longrightarrow R\text{-}SO_4\text{-}H + ROOH$$

$$ROOH + R\text{-}SO_4\text{-}R \longrightarrow ROOR + R\text{-}SO_4\text{-}H$$

- dans le cas d'un hydroperoxyde :

$$R'\text{-}SO_4\text{-}R' + HOOR \longrightarrow R'\text{-}SO_4\text{-}H + R'OOR$$

De cette manière, ont été préparés les peroxydes symétriques de diéthyle (1), de diméthyle (2), de dipropyle (3) et de dibutyle (4), ainsi que les peroxydes dissymétriques : de méthyl-éthyle (5) et de méthyl-isopropyle (6).

2°) *Action d'un alcool sur un hydroperoxyde*

Cette réaction se fait par l'intermédiaire d'un carbocation facilement obtenu en milieu acide.

$$R'\text{-}\underline{O}\text{-}H \xrightarrow{H^+} R'^+ + H_2O$$

$$R'^+ + ROOH \longrightarrow ROOR' + H^+$$

Si cette alkylation est réalisée avec le triphényl méthanol ou le xanthydrol, les peroxydes obtenus sont généralement cristallisés et stables et peuvent servir à la caractérisation des hydroperoxydes (7).

3°) *Action d'un ester ou d'un éther sur un hydroperoxyde*

Comme dans le cas précédent, en milieu acide, il y a une hétérolyse de la liaison C-O qui conduit à un carbocation pouvant réagir sur une molécule d'hydroperoxyde. Des peroxydes dérivés d'acétals sont, en particulier, obtenus à partir d'ortho esters.(8).

$$CH_3C(OEt)_3 + C(CH_3)_3OOH \xrightarrow{H^+} CH_3C(OEt)_2OOC(CH_3)_3 + EtOH$$

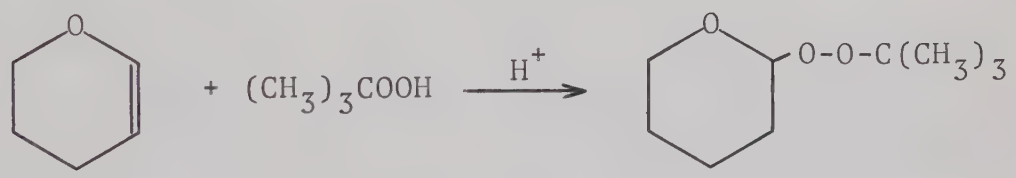
4°) *Action d'un halogénure d'alkyle sur un sel alcalin d'hydroperoxyde*

L'halogénure d'alkyle est traité par le sel alcalin de l'hydroperoxyde dans un solvant où l'halogénure alcalin formé est peu soluble : dioxanne, acétone ou alcool.

$$R'X + NaOOR \longrightarrow R'OOR + NaX$$

5°) *Addition d'un hydroperoxyde à une oléfine*

Lorsque la double liaison a des substituants donneurs d'électrons, une addition de type électrophile peut avoir lieu en milieu acide. C'est le cas des éthers vinyliques et, en particulier, du dihydropyranne (9),(10) :



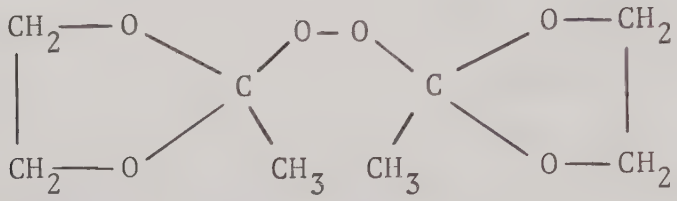
Quand un groupement attracteur d'électrons est présent, une addition de type électrophile peut avoir lieu en milieu basique.

$$CH_2=CH-CN + (CH_3)_3COOH \longrightarrow (CH_3)_3C-O-O-CH_2-CH_2-CN$$

6°) *Autoxydation*

L'autoxydation est une réaction radicalaire en chaîne.

Elle conduit à des hydroperoxydes ou à des peroxydes symétriques lorsque les radicaux intermédiaires sont stabilisés. Des peroxydes symétriques de certains dioxolannes ont été obtenus ainsi : par exemple, à partir du méthyl-2 dioxolanne-1,3 (11).



B - *SYNTHESE DES PEROXYDES PAR DECOMPOSITION D'UN HYDROPEROXYDE PAR LES IONS METALLIQUES*

La méthode que nous avons utilisée pour préparer des peroxydes organiques dissymétriques est basée sur la décomposition d'un hydroperoxyde par les sels de cuivre en présence d'un composé à hydrogène mobile.

1°) *Décomposition des hydroperoxydes par les ions métalliques*

Le premier mécanisme proposé pour cette réaction est dû à HABER et WEISS (12), à propos de la décomposition par des ions ferreux du peroxyde d'hydrogène:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\cdot$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HOO^\cdot + H^+$$

$$HO^\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HOO^\cdot$$

$$HOO^\cdot + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + HO^\cdot$$

Avec un hydroperoxyde, une réaction analogue peut avoir lieu (13).

$$ROOH + M^{n} \longrightarrow RO^{\cdot} + HO^{-} + M^{(n+1)+}$$

$$ROOH + M^{(n+1)+} \longrightarrow ROO^{\cdot} + H^{+} + M^{n+}$$

$$ROOH + RO^{\cdot} \longrightarrow ROO^{\cdot} + ROH$$

$$ROOH + RO^{\cdot} \longrightarrow \text{décomposition induite du peroxyde}$$

$$ROO^{\cdot} + M^{(n+1)+} \longrightarrow O_2 + R^{+} + M^{n+}$$

$$RO^{\cdot} + M^{n+} \longrightarrow RO^{-} + M^{(n+1)+}$$

L'ensemble de ces réactions montre que le mécanisme et le déroulement de la réaction ne doivent pas être modifiés suivant que l'ion métallique utilisé est sous forme M^{n+} ou $M^{(n+1}$

L'existence des radicaux intermédiaires RO° a été démontrée en réalisant cette réaction dans l'eau à 0°C en présen de butadiène (14).

$$RO^{\cdot} + H_2C = CH-CH = CH_2 \longrightarrow (RO\ C_4H_6)^{\cdot}$$

puis il y a dimérisation du radical

$$2(ROC_4H_6)^{\cdot} \longrightarrow (RO-CH_2-CH=CH-CH_2-)_2$$

L'existence des radicaux ROO° a été prouvée par une méthode similaire (14)(15), en employant un excès de butadiène. Les radicaux ROO° sont captés par le butadiène. Les radicaux ainsi formés réagissent avec une nouvelle molécule d'hydroperoxyde pour donner le dialkylperoxybutène correspondant.

$$ROO^{\cdot} + H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2$$

$$ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2 + ROOH + M^{(n+1)} \longrightarrow ROOH_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2OOR + M^{n+} + H^{+}$$

2°) *Mécanisme de la peroxydation*

La décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle par un sel métallique conduit, comme nous l'avons vu, à des radicaux intermédiaires t-butoxy et t-butylperoxy. En présence de composés à hydrogène mobile RH, le terme de la décomposition peut être modifié. En effet, les radicaux t-butoxy peuvent arracher un hydrogène à RH, formant ainsi un nouveau radical R°, qui conduira à un peroxyde dissymétrique par couplage avec un radical t-butylperoxy :

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^{\cdot} \quad (1)$$

$$R^{\cdot} + (CH_3)_3COO^{\cdot} \longrightarrow (CH_3)_3COOR \quad (2)$$

mais nous pouvons aussi envisager les réactions suivantes :

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COOH + R^{\cdot} \quad (3)$$

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + \dot{C}H_3 \quad (4)$$

$$(CH_3)_3COO^{\cdot} + (CH_3)_3COOH \longrightarrow (CH_3)_3COH + O_2 + (CH_3)_3CO^{\cdot} \quad (5)$$

L'examen des énergies d'activation et des enthalpies de chacune de ces réactions (16) montre que les réactions (1) et (2) sont énergétiquement les plus favorisées. Dans ces conditions, la réaction doit conduire à autant de

moles d'alcool t-butylique que de peroxyde dissymétrique, ce qui a été vérifié dans de nombreux exemples.

Dans leurs premiers travaux relatifs à la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle par les sels de cobalt en présence d'oléfines, KHARASCH et ses collaborateurs (15b) émettaient l'hypothèse d'une formation de radicaux ROO° qui, dans un premier stade, s'additionnaient sur l'oléfine.

Quelques années plus tard, FONO (14) devait rejeter cette hypothèse et proposer un mécanisme général s'appliquant à la préparation d'un peroxyde par décomposition catalytique d'un hydroperoxyde, en présence d'un composé à hydrogène labile

$$(CH_3)_3COOH + Cu^{+} \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\circ} + Cu^{++} + OH^{-} \qquad (1)$$

$$(CH_3)_3CO^{\circ} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^{\circ} \qquad (2)$$

$$R^{\circ} + (CH_3)_3COOH \longrightarrow \left[R^{\circ}HOOC(CH_3)_3\right] \qquad (3)$$

$$(CH_3)_3COOH + Cu^{++} \longrightarrow (CH_3)_3COO^{\circ} + Cu^{+} + H^{+} \qquad (4)$$

$$(CH_3)_3COO^{\circ} + RH \longrightarrow \left[R^{\circ}HOOC\ (CH_3)_3\right] \qquad (5)$$

$$\left[R^{\circ}HOOC(CH_3)_3\right] + Ox \longrightarrow ROOC(CH_3)_3 + (Ox \cdot e) + H^{+} \qquad (6)$$

(L'oxydant étant Cu^{++} ou une molécule d'hydroperoxyde).

Depuis, J.A. BIGOT (17) a mis en doute l'existence des radicaux complexes formés au cours des réactions (3) et (5), car ces radicaux complexes n'ont jamais été mis en évidence du point de vue expérimental ; d'autre part, même du point de vue théorique, ils ne paraissent pas satisfaisants. En effet, ces complexes feraient intervenir une sorte de liaison hydrogène, dont la tendance serait de donner un transfert d'hydrogène entre le radical t-butylperoxy et le composé

RH plutôt que l'élimination supposée dans l'équation (6).

KOCHI (18) propose un mécanisme faisant intervenir une association entre les ions métalliques et certains radicaux intermédiaires :

$$(CH_3)_3COOH + Cu^{I} \longrightarrow (CH_3)_3CO^{\cdot} + Cu^{II}OH$$

$$Cu^{II}OH + (CH_3)_3COOH \longrightarrow Cu^{II}OOC(CH_3)_3 + H_2O$$

$$(CH_3)_3CO^{\cdot} + RH \longrightarrow (CH_3)_3COH + R^{\cdot}$$

$$R^{\cdot} + Cu^{II}OOC(CH_3)_3 \longrightarrow ROOC(CH_3)_3 + Cu^{I}$$

(la dernière étape se réalise par un transfert de complexant).

Quels que soient le mécanisme et la nature des réactions intermédiaires, nous pouvons schématiser la peroxydation par les trois réactions suivantes :

$$2\ ROOH \xrightarrow{M^{+}} RO^{\cdot} + ROO^{\cdot} + H_2O$$

$$RO^{\cdot} + R'H \longrightarrow ROH + R'^{\cdot}$$

$$ROO^{\cdot} + R'^{\cdot} \longrightarrow ROOR'$$

Au cours de la réaction, il y a apparition de trois types de radicaux : $RO^{\cdot}$, $ROO^{\cdot}$ et $R'^{\cdot}$; on peut envisager la formation de ROR', R'-R' et ROOR, par réaction de couplage. D'après Mac BAY (19), qui fait intervenir les champs de répulsion entre radicaux semblables et une disponibilité électronique du site radicalaire, si les concentrations en divers radicaux sont comparables, les couplages doivent intervenir de manière que les forces de répulsion soient faibles ; dans ces conditions, le couplage entre radicaux identiques est donc à rejeter. Si on admet le caractère électrophile $ROO^{\cdot} > RO^{\cdot} \gg R'^{\cdot}$, c'est le couplage entre $RO_2^{\cdot}$ et $R'^{\cdot}$ qui sera fortement favorisé.

II - STABILITE DES PEROXYDES

Les composés peroxydiques sont caractérisés par la fragilité de la liaison O-O, dont l'énergie est d'environ 34 kca Les peroxydes organiques sont donc des composés relativement instables qui peuvent être décomposés par la chaleur, la lumièr ou par réaction avec d'autres substances.

La décomposition des peroxydes est largement utilisée pour catalyser de nombreuses réactions, en particulier les poly mérisations.

La décomposition thermique d'un peroxyde commence par l'homolyse de la liaison O-O, pour conduire à deux radicaux :

$$ROOR' \longrightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}OR'$$

Suivant leur stabilité, les conditions expérimentales et les corps présents dans le milieu, les radicaux ainsi formés peuvent donner lieu à un ensemble de réactions :

Arrachement d'hydrogène : $R^{\cdot} + R'H \longrightarrow RH + R'^{\cdot}$

L'énergie pour rompre une liaison C-H est grande (de 90 à 100 kcal. $mole^{-1}$), on admet dans ce cas, un état de transition dans lequel la liaison R'-H est partiellement rompue et la liaison R-H partiellement formée.

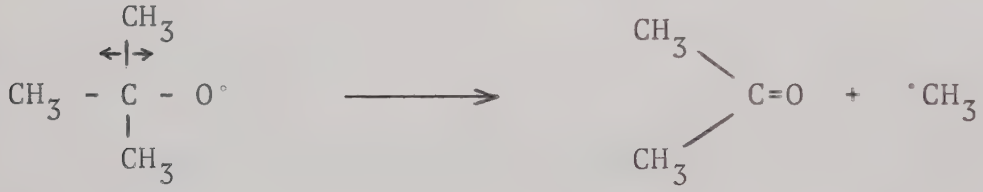
R----H----R'

La vitesse d'élimination de l'hydrogène sera fortement influencée par les énergies des liaisons formées et rompues. Les composés dans lesquels une liaison C-H est faible pourront subir facilement un arrachement d'hydrogène.

β-scission

Les radicaux dont l'électron non apparié est porté par un atome d'oxygène ou par un atome de carbone voisin d'un oxygène sont particulièrement prédisposés à subir une coupure en β du radical:

La fragmentation des radicaux alcoxy a été très étudiée. Avec les radicaux t-butoxy, la β-scission devient importante pour des températures de l'ordre de 120°.



Dans ce cas, il y a compétition avec la réaction de transfert d'hydrogène conduisant à l'alcool butylique tertiaire ; et en présence d'un substrat à hydrogène mobile, le rapport $\frac{\text{t-butanol}}{\text{acétone}}$ permet de mesurer la facilité d'arrachement d'hydrogène au substrat.

Dans les radicaux cycliques, on peut assister à une isomérisation par ouverture du cycle :

Dismutation

Cette réaction fait intervenir un transfert d'hydrogène entre les radicaux ; elle est favorisée du point de vue énergétique puisque deux liaisons sont créées pour une rompue.

Couplage

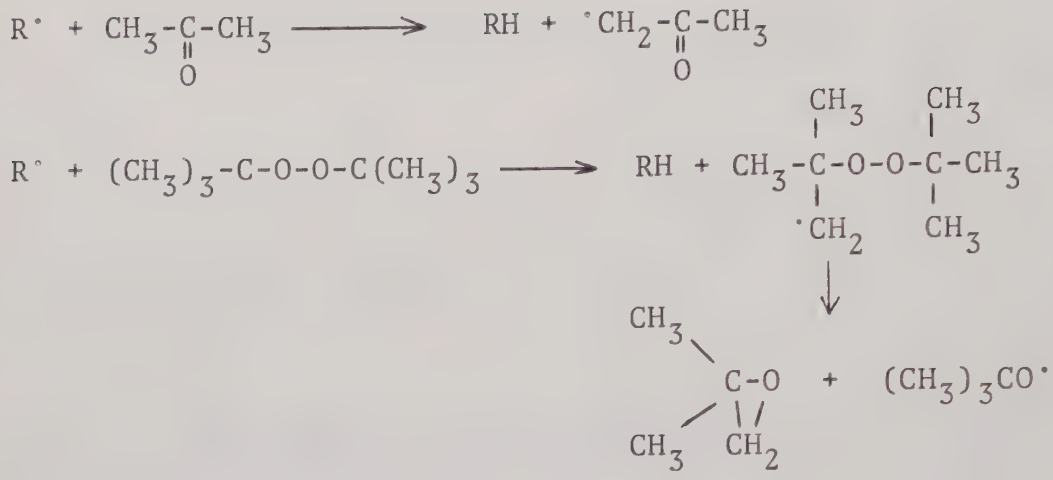
Cela peut être une dimérisation dans le cas où R$^{\cdot}$ et R''$^{\cdot}$ sont identiques. Cette réaction est favorisée car la chaleur de formation de la nouvelle liaison est libérée.

Au cours de la décomposition thermique des peroxydes organiques, il est souvent nécessaire de faire intervenir plusieurs de ces réactions pour expliquer la formation de produits de dégradation observés.

Ex. 1 : décomposition du peroxyde de di t-butyle

Décomposition par β-scission

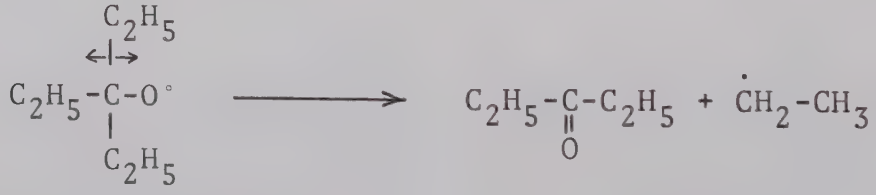
Arrachement d'hydrogène ($R^\cdot = {}^\cdot CH_3$ ou $(CH_3)_3CO^\cdot$)



Couplage : ${}^\cdot CH_3 + {}^\cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$

Ex. 2 : décomposition du peroxyde de di triéthylméthyle

Décomposition par β-scission



Dismutation

$$2\,{}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2$$

Couplage

$$2\,{}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

En conclusion, il apparaît que la fragilité de la liaison O-O entraîne une instabilité thermique des peroxydes. Dans certains cas, la décomposition thermique peut être utilisée pour déterminer la structure d'un peroxyde par identification des produits de dégradation. Mais cette méthode ne peut pas être employée d'une manière systématique, car la variété des réactions pouvant affecter les radicaux libres conduit généralement à de nombreux produits de décomposition.

TECHNIQUES

ET METHODES GENERALES

I - TECHNIQUES GENERALES

A - *CONSTANTES PHYSIQUES*

Les points de fusion sont pris au banc chauffant de KOFLER. Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

Les indices de réfraction sont déterminés à 20°C au réfractomètre d'ABBE (Carl Zeiss).

B - *ANALYSE CENTESIMALE*

Les analyses élémentaires des produits peroxydiques ont été effectuées au laboratoire sur un appareil automatique de semi-micro analyse par combustion (Hermann-Moritz).

C - *SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE*

Les spectres sont enregistrés sur des spectrographes Perkin-Elmer 137 Infracord à prisme en NaCl (4000-700 cm^{-1}) et Perkin-Elmer 237 à réseaux (4000-625 cm^{-1}).

Les liquides sont examinés à l'état pur en film, et les solides en suspension dans le nujol.

Les spectres de précision sont effectués en solution sur un spectrographe BECKMAN IR 12 (4000-200 cm^{-1}) équipé de 4 réseaux.

D - *CHROMATOGRAPHIE D'ABSORPTION LIQUIDE-SOLIDE*

Cette technique nous a été très précieuse pour séparer les constituants des mélanges renfermant des peroxydes.

L'adsorbant utilisé est le gel de silice MERCK 0,2-0,5 mm et, le plus souvent, l'alumine neutre, soit de marque

PROLABO calibrée entre les modules AFNOR 18-23, soit de marque WOELM d'activité variable. Un collecteur de fractions universel PLEUGER modèle "J" permet de séparer des fractions de 20 cm^3.

E - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique a permis l'identification des produits et la vérification de leur pureté ; elle a en outre permis la détermination des constituants de divers mélanges.

Nous avons utilisé les appareils SHANDON type F.B. 4, AEROGRAPH VARIAN 1520 et AEROGRAPH VARIAN 1200.

F - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A 60 A, fonctionnant sur 60 MHz. Nous avons utilisé comme solvants le tétrachlorure de carbone, le benzène ou le chloroforme additionnés de 5 % de tétraméthylsilane (T.M.S.). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm ou en Hertz par rapport au T.M.S. pris comme référence interne (δ=0) ; les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Les déplacements chimiques sont mesurés directement après vérification de la linéarité du balayage du champ.

G - SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Les spectres sont enregistrés sur un spectrographe de masse A.E.I. type M.S. 12.

II - METHODES GENERALES

A - *PEROXYDATION*

La peroxydation t-butylique est effectuée en utilisant un rapport molaire de 1/4 entre l'hydroperoxyde de t-butyle et le substrat, ceci pour favoriser la monosubstitution ; le chlorure cuivreux utilisé comme catalyseur est ajouté dès le début de la réaction en une seule fois. La concentration de ce dernier varie entre 0,1 et 0,5 mole pour cent par rapport à l'hydroperoxyde initial.

La température et la durée de la réaction sont variables et, dans chaque réaction, sont le résultat d'essais comparatifs. Les peroxydes obtenus étant thermiquement peu stables, nous avons, dans tous les cas, essayé d'opérer à une température la plus basse possible tout en conservant un temps de réaction raisonnable. Même dans les conditions expérimentales optimales, la réaction s'accompagne toujours d'une décomposition partielle du peroxyde formé. Les peroxydes seront donc souillés de produits secondaires, en général hydroxylés et carbonylés.

B - *CONTROLE DE LA REACTION*

L'évolution de la réaction est suivie en effectuant à intervalles réguliers le dosage de l'hydroperoxyde présent dans le milieu réactionnel.

Le dosage des hydroperoxydes se fait par détermination de l'oxygène actif. Nous avons utilisé la méthode iodométrique basée sur la réduction en milieu acétique de l'hydroperoxyde par les ions iodure avec libération quantitative d'iode, suivant la réaction :

$$ROOH + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow ROH + H_2O + I_2$$

L'iode libéré est ensuite dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par WHEELER (20).

On prélève 0,2 g de solution que l'on dilue dans 20 cm^3 d'un mélange de CH_3COOH et de $CHCl_3$ (3/2 en volume). On ajoute 2 cm^3 d'une solution saturée de KI fraîchement préparée. Après agitation, le mélange est abandonné 15 minutes à l'obscurité. On ajoute 50 cm^3 d'eau, puis, après avoir agité, on dose l'iode libéré par une solution d'hyposulfite 0,1 N.

L'indice de peroxyde est le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif contenus dans 1000 g de solution (21).

1 cm^3 de $Na_2S_2O_3$ de normalité n correspond à n milliéquivalents d'oxygène actif.

Soient p le poids en grammes d'échantillon
v le volume en cm^3 de $Na_2S_2O_3$ de normalité n

L'indice de peroxyde est :

$$IP = \frac{v.n \times 1000}{p}$$

Si M est la masse moléculaire d'un hydroperoxyde, son indice de peroxyde théorique sera :

$$IP\ th. = \frac{2 \times 10^6}{M}$$

L'hydroperoxyde de t-butyle dont la masse moléculaire est 90 à un indice de peroxyde théorique $IP_{th} = 22\ 222$

C - PURIFICATION DES PEROXYDES

Les produits légers : alcool t-butylique, substrat en excès, hydroperoxyde n'ayant pas réagi, sont éliminés par distillation sous pression réduite.

Le résidu constitue le produit brut de peroxydation. Le peroxyde s'y trouve en général souillé des produits de décomposition.

La distillation ne permet pas de séparer les peroxydes à l'état pur, car elle s'accompagne de décomposition thermique. Les peroxydes seront dans tous les cas obtenus à l'état pur par chromatographie sur alumine. Nous avons utilisé l'alumine neutre PROLABO ou WOELM désactivée par l'addition de 8 à 10 % d'eau distillée. Sur une colonne contenant 100 g d'alumine, nous avons chromatographié 3 à 6 g de produit brut en solution dans environ 100 cm^3 d'éther de pétrole (Eb $<$ 50°C). L'élution est réalisée par l'éther de pétrole, le benzène, l'éther et des mélanges intermédiaires. Des fractions de 20 cm^3 sont recueillies à l'aide d'un collecteur de fractions.

D - IDENTIFICATION DES PRODUITS

1°) Spectroscopie infrarouge

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour déterminer la nature des produits séparés par chromatographie sur alumine, peroxydes, cétones, alcools, esters ... Les peroxydes que nous avons synthétisés possèdent tous le groupement t-butyle dont les bandes d'absorption à 7,2 et 7,35 µ sont caractéristiques (22). La liaison peroxydique absorbe dans la région 11-12 µ, mais les bandes de déformation des alcools correspondants se situent dans la même région.

La spectroscopie infrarouge ne peut pas donner de renseignements sur la structure des peroxydes mais elle permet d'en déterminer la pureté.

2°) *La résonance magnétique nucléaire* nous a été d'une grande utilité; en effet, les spectres obtenus sont relativement simples et peuvent être facilement interprétés. Le groupement t-butyle donne un signal simple vers 1,25 ppm et les hydrogènes de la partie hétérocyclique des peroxydes sont nettement différenciés suivant leur environnement. Les déplacements chimiques sont :

entre 3,3 et 4,1 ppm pour $-O-CH_2-$

entre 4,7 et 5,1 ppm pour $-O-CH_2-O-$

entre 4,8 et 5,6 ppm pour $-O-\underset{\displaystyle O-O-}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}-O-$

entre 5,5 et 6 ppm pour $-O-\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}}-O-$

Quand la molécule ne possède pas de plan de symétrie, les groupements $O-CH_2-O$ donnent un système AB, avec une constante de couplage de 6 Hz dans le cas des dioxannes et du trioxanne et une constante nulle dans le cas des dioxolannes.

3°) *Réduction des peroxydes*

Bien que les peroxydes soient moins réactifs que les hydroperoxydes vis à vis des agents de réduction, le peroxyde de diméthyle a été transformé en méthanol par le trichlorure de titane (23) ou le chlorure stanneux.

Le peroxyde de diéthyle a été réduit en éthanol par le zinc en présence d'acide et par hydrogénation cata-

lytique à l'oxyde de platine, mais ce peroxyde est insensible au sodium ou à l'amalgame de sodium. L'hydrure de lithium aluminium ne réagit que très faiblement avec les peroxydes (24).

La triphénylphosphine, excellent agent de réduction pour beaucoup de sortes de peroxydes, ne réagit que très lentement avec les peroxydes de dialkyle (25).

Une méthode s'est avérée efficace dans de nombreux cas (26,27), c'est l'hydrogénation en présence de nickel de Raney à 25°C et à pression atmosphérique. C'est la méthode que nous avons utilisée pour toutes nos réductions et, dans tous les cas, elle conduit à une réduction complète du peroxyde de départ.

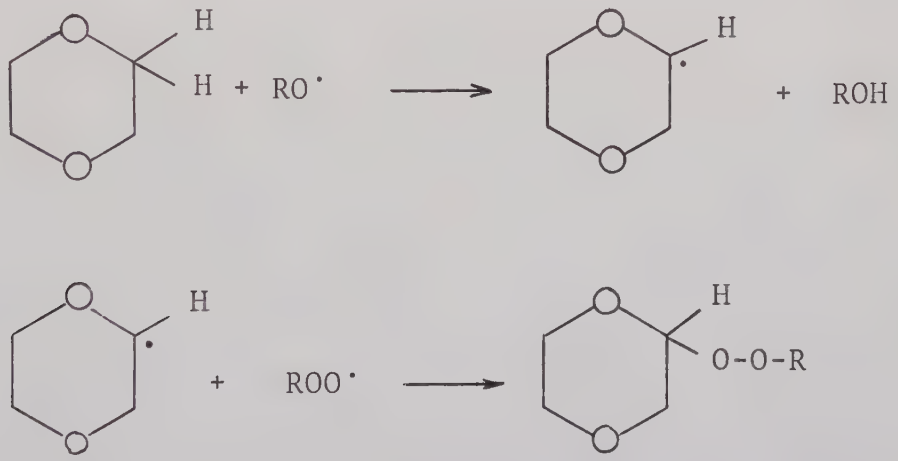
Les peroxydes sont mis en solution dans l'alcool absolu ; après addition du catalyseur, le mélange est agité. L'appareil à hydrogéner est en relation avec un gazomètre qui permet de suivre la réaction par mesure de volume d'hydrogène absorbé, et comparaison avec le volume théorique.

L'hydrogénation catalytique d'un peroxyde $ROOC(CH_3)_3$ conduit aux alcools ROH et $(CH_3)_3COH$, la position de la fonction hydroxyle dans la molécule d'alcool ROH correspond à la position du groupement t-butyl peroxy $\left(-OOC(CH_3)_3\right)$ dans le peroxyde. L'alcool ROH est identifié par comparaison avec un échantillon synthétisé par une autre voie.

PREMIERE PARTIE

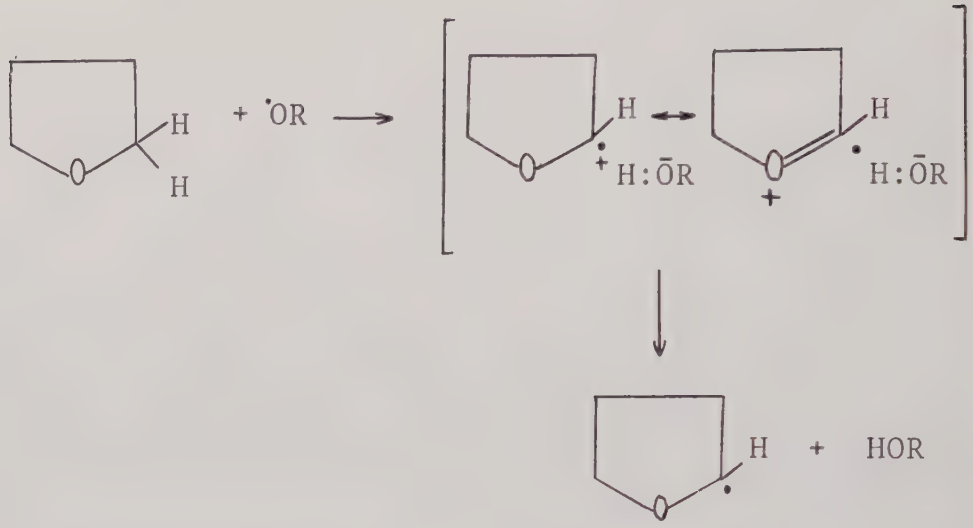
PEROXYDATION D'HETEROCYCLES MONOOXYGENES ET DU TRIOXANNE

La première réaction de peroxydation d'un hétérocycle oxygéné par l'hydroperoxyde de t-butyle a été réalisée par KHARASCH et FONO sur le dioxanne-1,4 (14). Ce composé possédant 4 sites réactionnels équivalents ne conduit qu'à un seul monoperoxyde. Nous pouvons donc conclure que les hydrogènes placés sur des carbones voisins d'un oxygène sont susceptibles d'être arrachés par les radicaux t-butoxy. Le radical ainsi formé conduit au peroxyde correspondant par couplage avec un radical t-butylperoxy.

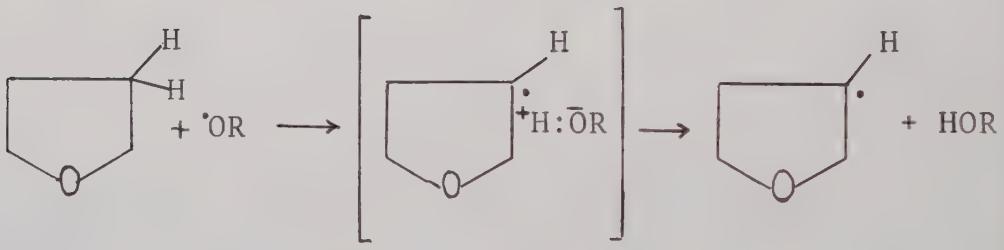


Dans le cas des composés hétérocycliques monooxygénés, nous pouvons donc nous attendre à une certaine labilité des hydrogènes situés sur les carbones en α de l'hétéroatome. L'arrachement d'un atome d'hydrogène doit se faire sur le carbone en α de préférence aux autres positions possibles. En effet, si l'on considère les états de transition dans le cas du tétrahydrofuranne (28) :

- pour une attaque sur le carbone en α :



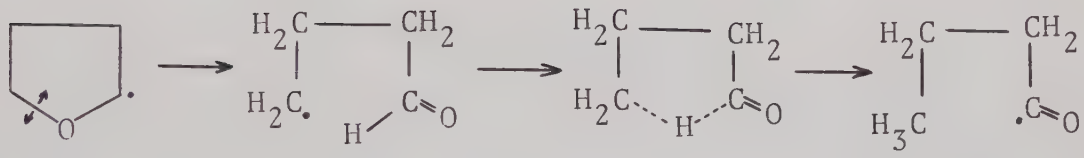
- pour une attaque sur le carbone en β :



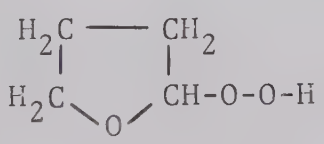
on constate que l'arrachement d'un hydrogène sur un carbone en α est favorisée. SOSNOWSKY (29), par décomposition du perbenzoate de t-butyle dans le tétrahydrofuranne en présence de sel de cuivre obtient seulement le dérivé substitué en 2 avec un rendement d'environ 35 %.

Lors de l'addition radicalaire d'hétérocycles monooxygénés à l'octène-1 en présence de peroxyde de di-t-butyle, WALLACE et GRITTER (30) ont mis en évidence les hétérocycles alkylés en position 2. Cependant, ils ont aussi isolé des produits d'addition cétoniques non cycliques. Ces derniers

proviennent également d'un arrachement d'hydrogène en α de l'hétéroatome. Le radical ainsi formé subit une β-scission suivie d'une isomérisation avec migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène :



Par autoxydation du tétrahydrofuranne (31,32), on obtient uniquement le dérivé d'attaque en 2 : l'hydroperoxy-2 tétrahydrofuranne.



CHAPITRE I

PEROXYDATION DU TETRAHYDROFURANNE ET DU TETRAHYDROPYRANNE

Nous avons envisagé la peroxydation de deux composés hétérocycliques monooxygénés : le tétrahydrofuranne et le tétrahydropyranne.

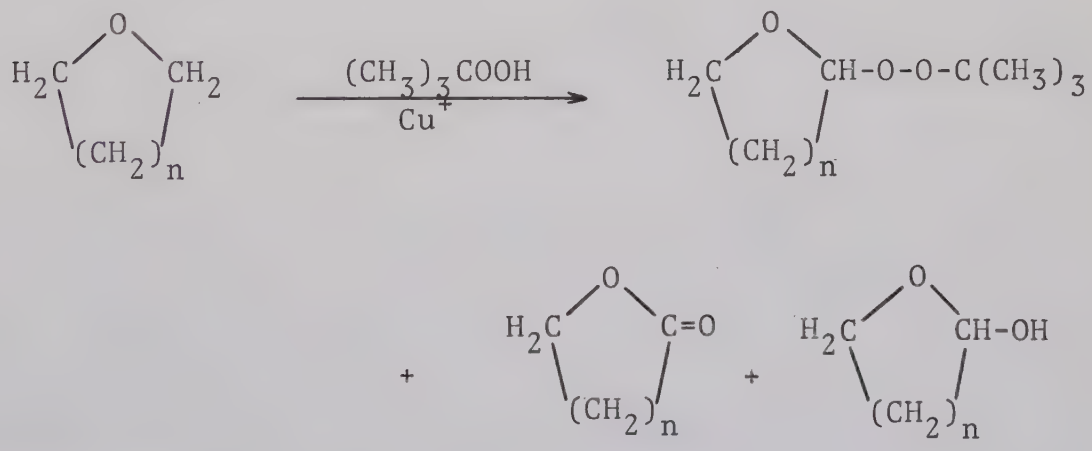
La décomposition de l'hydroperoxyde dans ces substrats est assez rapide et s'effectue à plus de 80 %. Les produits de réaction contiennent des peroxydes souillés d'impuretés hydroxylées et carbonylées ; ils doivent donc être purifiés par chromatographie sur alumine. Par cette technique, nous isolons, dans chacun des cas, un peroxyde avec un rendement par rapport à l'hydroperoxyde consommé de :

- 45 % pour le tétrahydrofuranne
- 50 % pour le tétrahydropyranne

La fraction non peroxydique de la réaction est séparée et identifiée à :

- la γ-butyrolactone et l'hydroxy-2 tetrahydrofuranne dans le cas du tétrahydrofuranne

- la δ-valérolactone et l'hydroxy-2 tétrahydropyranne dans le cas du tétrahydropyranne.

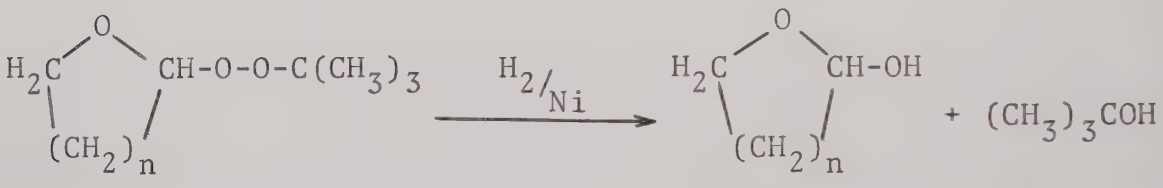


(n = 2 ou 3)

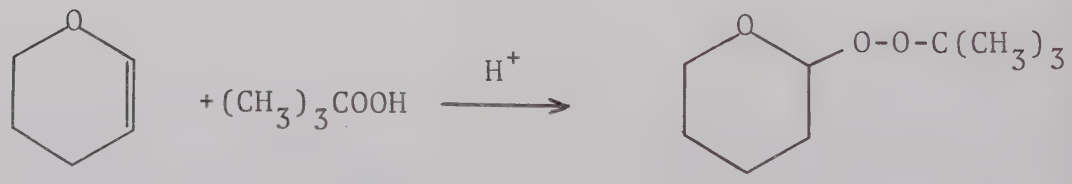
Dans les peroxydes obtenus, la position du groupement t-butylperoxy en α de l'hétéroatome est déterminée grâce à la résonance magnétique nucléaire et à l'hydrogénation catalytique.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des peroxydes purs présentent, en particulier, un massif vers 5 ppm correspondant à un proton porté par un carbone lié à deux oxygènes ; l'ensemble du spectre confirme complètement la structure supposée.

L'hydrogénation à pression atmosphétique, en présence de nickel de Raney, conduit au dérivé hydroxylé.

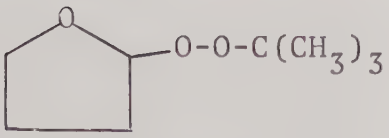


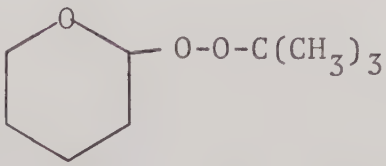
Dans le cas du tétrahydropyranne, le peroxyde obtenu a été également identifié par comparaison au t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne préparé par addition, en milieu acide, de l'hydroperoxyde de t-butyle au dihydro-2,3 4H pyranne (9,10).



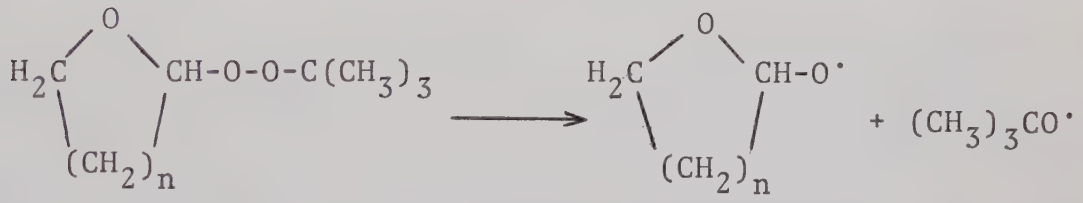
La peroxydation t-butylique du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne conduit donc aux peroxydes suivants :

- t-butylperoxy-2 tétrahydrofuranne
- t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne





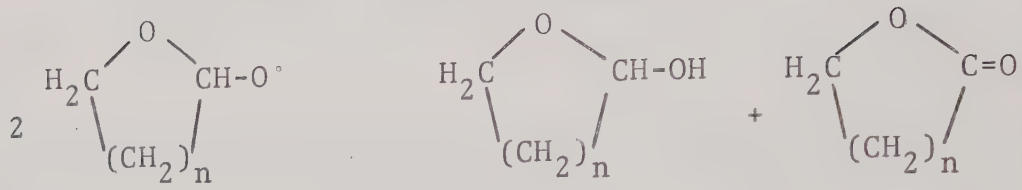
La présence de produits secondaires isolés à côté des peroxydes peut s'expliquer par décomposition thermique de ces derniers. Dans un premier temps, il y a homolyse de la liaison O-O.



Le radical hétérocyclique ainsi formé peut évoluer de deux manières :

- Arracher un hydrogène

- subir une dismutation



Le radical formé par homolyse de la liaison O-O a donc plus de chances de conduire à l'alcool qu'à la lactone ; ceci est confirmé par les résultats expérimentaux, le rendement en alcool observé est supérieur au rendement en lactone.

Notons qu'au cours des hydrogénations, il se forme également une quantité variable de lactone. Cette lactone provient vraisemblablement de la décomposition thermique partielle du peroxyde ; en effet, des échantillons de ces peroxydes sont décomposés lentement à température ambiante avec apparition, en particulier, des alcools et des lactones cités précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - TETRAHYDROFURANNE

A - PEROXYDATION

1°) Matières premières :

- *Tétrahydrofuranne* : nous avons utilisé du tétrahydrofuranne commercial fraîchement distillé, anhydre et exempt d'hydroperoxyde.

Eb = 66° ; n_D^{20} = 1,4060 ; d_4^{20} = 0,888

- *Hydroperoxyde de t-butyle* : la méthode de MILAS et SURGENOR (4) par alkylation de l'eau oxygénée (110 volumes) au moyen du sulfate acide de t-butyle conduit à un mélange d'hydroperoxyde et de peroxyde de t-butyle.

Un fractionnement soigné permet d'obtenir l'hydroperoxyde avec un rendement de 50 %.

Eb_{18} = 35-37°C ; n_D^{20} = 1,4010

IP : 21 800 (IP théorique = 22 222)

2°) Peroxydation

La peroxydation est réalisée à partir d'un mélange de 72 g (1 mole) de tétrahydrofuranne et de 22 g (0,25 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle en présence de 50 mg de chlorure cuivr

L'indice de peroxyde du mélange initial est de 5200 ; au bout de 4 heures de réaction à 50°C il n'est plus que de 500, ce qui indique que 90 % de l'hydroperoxyde a été décomposé.

3°) Séparation du peroxyde

Le produit de réaction est débarassé des produits légers : tétrahydrofuranne en excès, alcool t-butylique et hydroperoxyde de t-butyle, par distillation sous pression réduite.

Il reste en queue de distillation environ 16 g de produit. Ce résidu de distillation constitue le produit brut de peroxydation, il est formé :

- *de peroxyde* : le spectre infrarouge présente en effet, des bandes à:environ 11,5 µ attribuée à la liaison O-O, 7,2 et 7,35 µ correspondant au groupe t-butyle.

- *d'impuretés* : on note la présence dans le spectre infrarouge de bandes dans les régions de vibration de valence des groupements hydroxylé et carbonylé.

4°) Purification

Par distillation, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une fraction peroxydique pure ; nous nous sommes adressés à la chromatographie liquide-solide pour tenter de séparer les différents constituants du produit brut de réaction.

Dans le cas présent, cette technique doit donner de bonnes séparations, puisque nous voulons séparer une fraction peroxydique, très peu retenue sur alumine, de produits plus polaires carbonylés ou hydroxylés qui seront plus adsorbés.

Toutefois, il intervient une difficulté qui est due à la faible stabilité des peroxydes ; il est nécessaire de désactiver légèrement l'alumine par addition d'eau distillée. Dans le cas du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne nous avons utilisé de l'alumine désactivée par 10 % d'eau distillée.

Lors de la mise en solution dans l'éther de pétrole du produit brut de la peroxydation, en vue de sa chromatographie sur alumine, on note qu'une partie reste insoluble. Cette dernière est séparée par décantation et sera chromatographiée séparément.

Pour une prise d'essai de 5 g, la fraction insoluble dans l'éther de pétrole représente environ 1 g.

Fraction soluble dans l'éther de pétrole

a) Peroxyde

La première fraction, éluée à l'éther de pétrole, est constituée par un liquide incolore, correspondant au peroxyde mixte .

n_D^{20} = 1,4302 ; d_4^{20} = 0,962

RM calc. = 42,73 ; RM obs. = 42,98

Analyse : $C_8H_{16}O_3$, Calc. % : C 59,97 H 10,07
Tr. : 59,80 10,01

Son spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques du groupement $-C(CH_3)_3$ (7,2 et 7,35 µ) et de la liaison O-O (vers 11,5 µ).

b) Hydroxy-2 tétrahydrofuranne

Par élution à l'éther, nous séparons un liquide incolore d'indice n_D^{20}= 1,4530 que nous avons identifié à l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne par ses constantes physiques, son spectre infrarouge et son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

Fraction insoluble

Le spectre infrarouge de cette fraction présente des bandes caractéristiques des fonctions -OH et C=O. Pour séparer les divers constituants, nous avons effectué une chromatographie sur alumine non désactivée.

Le mélange est mis en solution dans le benzène et par élution à l'éther, nous séparons deux produits :

- une huile incolore (n_D^{20}=1,4370 ; d_4^{20}= 1,1280) identifiée à la γ-butyrolactone.

- une faible quantité d'un produit identifié à l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne.

B - ETUDE QUANTITATIVE

La présence, dans le produit brut de réaction, d'une quantité importante de peroxyde nous en interdit l'étude par chromatographie en phase gazeuse. L'étude quantitative ne pourra être faite que par l'intermédiaire des fractions séparées par chromatographie sur alumine. Les quantités ainsi recueillies étant faibles, la précision de la méthode, de ce fait, n'est pas très grande.

Sur une prise d'essai de 5 g nous obtenons une solubilisation d'environ 4 g de produit brut dans l'éther de pétrole.

Composés isolés par chromatographie	Fraction soluble	Fraction insoluble
t-butylperoxy-2 tétrahydrofuranne	2,5 g	-
hydroxy-2 tétrahydrofuranne	1,5 g	0,2 g
γ-butyrolactone	-	0,8 g

Sur les 16 g de produit de peroxydation, nous obtenons environ :

5,5 g d'hydroxy-2 tétrahydrofuranne

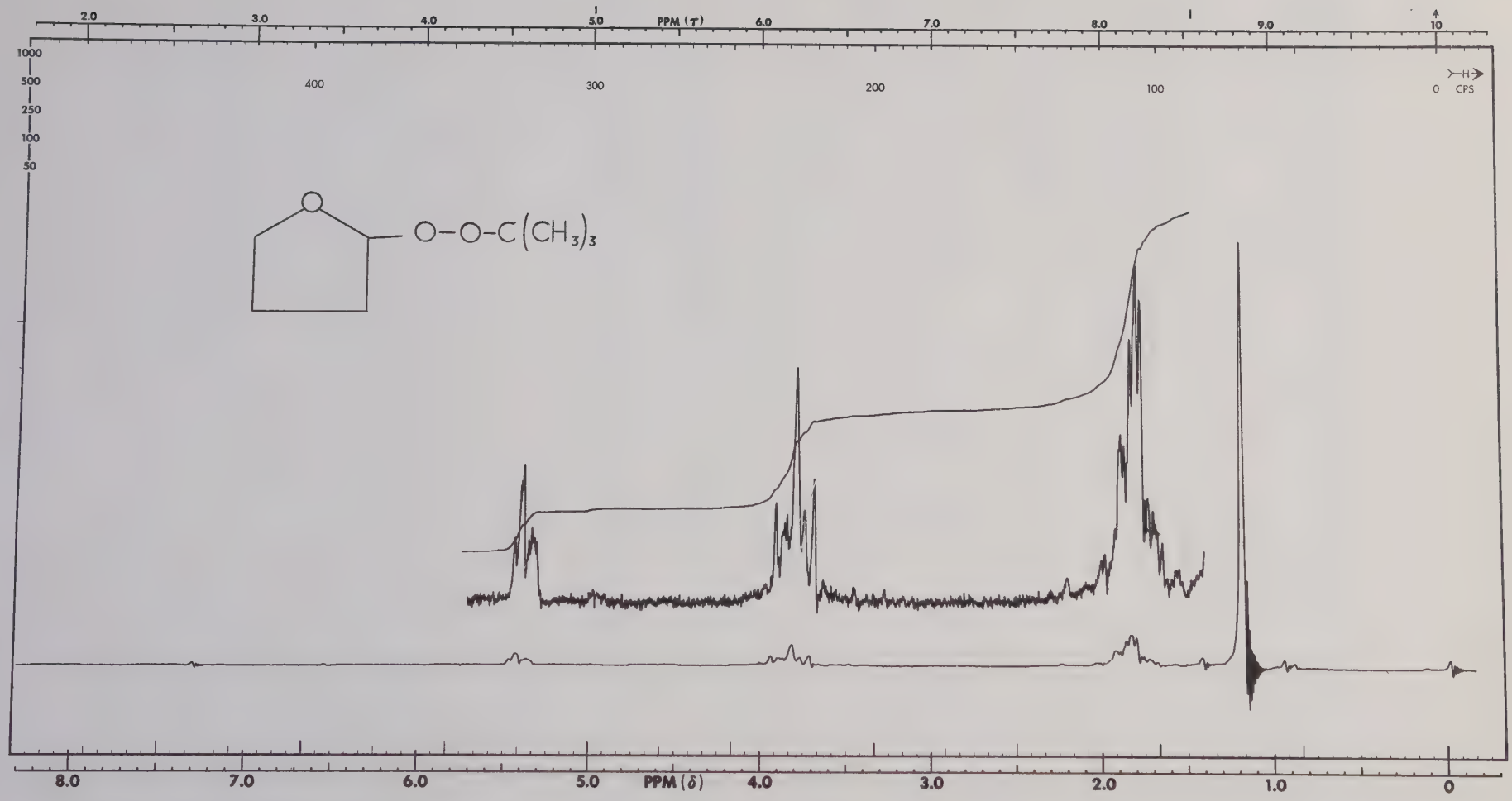
2,5 g de γ-butyrolactone

8 g de t-butylperoxy-2 tétrahydrofuranne.

Le rendement de la réaction de peroxydation par rapport à l'hydroperoxyde consommé est de 45 %.

C - STRUCTURE DU PEROXYDE

La position du groupement peroxydique en α de l'hétéroatome est déterminée par résonance magnétique nucléaire et par réduction catalytique du peroxyde ; d'autre part, l'étude en spectrométrie de masse confirme ce résultat, (voir page 65).


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
O–O–C(CH3)3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

1°) Le spectre de R.M.N. présente :

- un signal à 1,25 ppm (9 protons) attribué au groupement $-C(CH_3)_3$.
- un massif entre 1,7 et 2 ppm (4 protons) attribué aux 4 protons portés par les carbones 3 et 4.
- un massif entre 3,7 et 3,95 ppm (2 protons) . Le déplacement chimique et l'intégration permettent d'attribuer ce massif aux protons du carbone 5.
- un massif entre 5,25 et 5,5 ppm (1 proton) attribué au proton porté par le carbone 2.

2°) Hydrogénation catalytique

Le peroxyde mixte obtenu doit, par réduction, conduire à la formation d'hydroxy-2 tétrahydrofuranne et d'alcool t-butylique. Nous nous sommes donc proposé de synthétiser l'alcool de référence.

a) Hydroxy-2 tétrahydrofuranne

Il a été montré (31)(32) que le tétrahydrofuranne subissait une autoxydation à 25-40°C pour conduire à l'hydroperoxy-2 tétrahydrofuranne. Cet hydroperoxyde a été isolé dans des échantillons de tétrahydrofuranne stockés pendant très longtemps (31). Pour préparer l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne, nous avons réalisé la réduction du tétrahydrofuranne autoxydé, par le sulfite de sodium en milieu aqueux.

Dans un ballon de 500 cm^3, on introduit 50 g de Na_2SO_3 7 H_2O et 100 cm^3 d'eau. On ajoute à température ambiante et sou

forte agitation, 200 g d'oxydat brut. L'agitation est poursuivie pendant deux heures, puis on chauffe à reflux pendant une heure. Après avoir vérifié par le test à IK (20) que l'hydroperoxyde a disparu, on sature la solution en NaCl puis on lave avec une solution saturée en NaCl. Le tétrahydrofuranne en excès est distillé et l'on récupère environ 10 g de produit brut. Après distillation sous pression réduite, on obtient 8 g d'hydroxy-2 tétrahydrofuranne.

Eb_{20} = 70-72° ; n_D^{20} = 1,4525

(32) n_D^{18} = 1,4291

Litt. (33) n_D^{20} = 1,4403

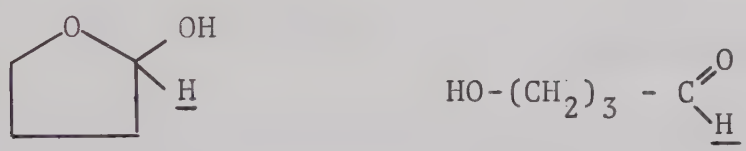
(34) n_D^{20} = 1,4450

Les différences entre les valeurs des indices de réfraction peuvent provenir des modes de synthèse variés de l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne, dont certains présentent des difficultés au niveau purification. La présence, en quantité variable, de l'isomère à chaîne normale de l'alcool, comme nous l'avons constaté, pourrait être également responsable des écarts observés.

En effet, le spectre infrarouge de chaque fraction de distillation présente une faible bande d'absorption à 5,8 µ. Cette absorption est due à une fonction aldéhyde. Il a été montré (35) que l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne, était en équilibre avec l'hydroxy-4 butanal.

Cet équilibre a été étudié par spectroscopie ultraviolette (35). Cette technique donne les résultats suivants : 11,4 % de forme aldéhydique non cyclique à 25° et 13,4 % à 35°.

Pour notre part, nous avons réalisé ce dosage par résonance magnétique nucléaire en intégrant le triplet dû au proton aldéhydique par rapport au signal à 5,2 ppm dû au proton porté par le carbone 2 de la forme cyclique.



Cette méthode indique qu'il y a environ 11 % de forme non cyclique, les spectres étant réalisés à 38°.

b) Réduction du peroxyde

5 g (0,031 mole) de peroxyde dans 50 cm^3 d'alcool éthylique absolu sont hydrogénés sous pression atmosphérique, en présence de Nickel de Raney.

La quantité théorique d'hydrogène à absorber est de 700 cm^3. Au bout de 4 heures, la réaction est arrêtée. Après filtration pour éliminer le catalyseur, l'alcool éthylique et l'alcool t-butylique formé sont éliminés sous pres-

sion réduite. Le résidu (environ 2,5 g) est étudié par chromatographie en phase vapeur sur colonne d'hyprose.

Le produit d'hydrogénation contient :

- Hydroxy-2 tétrahydrofuranne : 25 %
- γ-butyrolactone : 35 %
- butane diol-1,4 : 40 %

L'identification est réalisée par comparaison avec des échantillons de référence.

La butyrolactone provient d'une décomposition partielle du peroxyde de départ pendant la réduction.

La quantité d'hydroxy-2 tétrahydrofuranne observée peut paraître faible par rapport à celle de butane diol-1,4. La présence de ce dernier peut être due à la réduction de l'hydroxy-2 tétrahydrofuranne lui-même ou de l'hydroxy-4 butanal avec lequel il est en équilibre, comme nous l'avons indiqué précédemment.

II - TETRAHYDROPYRANNE

A - PEROXYDATION

1°) Préparation du peroxyde

Le tétrahydropyranne est distillé avant l'emploi ; il est exempt d'hydroperoxyde.

Eb = 82° ; n_D^{20} = 1,4210 ; d_4^{20} = 0,854

La réaction est effectuée sur 86 g de tétrahydropyranne (1 mole) en mélange avec 22 g d'hydroperoxyde de t-butyle (0,25 mole) et en présence de 50 mg de chlorure cuivreux. L'indice de peroxyde de ce mélange est d'environ 4500 ; au bout de 7 heures de chauffage à 70°C l'indice de peroxyde est tombé à 700. L'hydroperoxyde a donc disparu à 85 %.

2°) Séparation et purification du peroxyde

Les produits légers : tétrahydropyranne, alcool t-butylique et hydroperoxyde de t-butyle résiduel sont éliminés par distillation sous pression réduite. On obtient un résidu de distillation de 16 g.

Ce produit brut de peroxydation contient du peroxyde décelable par spectroscopie infrarouge ; le spectre présente des bandes caractéristiques de la liaison O-O à 11,4 µ et du groupement t-butylique à 7,2 et 7,35 µ. Le peroxyde est souillé par des impuretés hydroxylées et carbonylées.

Nous avons séparé les constituants du mélange réactionnel par chromatographie sur alumine.

Lors de la mise en solution de 5 g de produit brut dans l'éther de pétrole, il se sépare une partie insoluble (environ

1 g) ; comme dans le cas du tétrahydrofuranne, nous avons effectué deux chromatographies différentes.

Fraction soluble

a) Peroxyde

Par élution à l'éther de pétrole, on recueille un liquide incolore, qui correspond au peroxyde mixte attendu.

$n_D^{20} = 1,4370$; $d_4^{20} = 0,957$

RM obs. = 47,65 RM calc. = 47,34

Analyse :			
Calc. % :	C 62,04	H 10,41
Tr. :	61,86	10,30

Le spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du groupement t-butyle à 7,2 et 7,35 µ et de la liaison O-O à 11,4 µ.

b) Hydroxy-2 tétrahydropyranne

En éluant à l'éther, nous séparons un liquide incolore d'indice $n_D^{20} = 1,4530$ qui a été identifié à l'hydroxy-2 tétrahydropyranne, par ses constantes physiques, son spectre infrarouge et son temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

Fraction insoluble

Le spectre infrarouge de cette fraction présente des bandes caractéristiques des fonctions C=O et -OH.

Nous avons séparé les produits par chromatographie sur alumine non désactivée. Après avoir solubilisé dans le

benzène, nous éluons à l'éther : deux produits sont ainsi séparés :

- *une huile incolore* (n_D^{20}= 1,4500 ; d_4^{20}= 1,0791)

qui a été identifiée à la δ-valérolactone par comparaison de ses constantes physiques, son spectre infrarouge et son temps de rétention en chromatographie gazeuse, avec ceux d'un échantillon de référence.

- *l'hydroxy-2 tétrahydropyranne* en très faible quantité

B - ETUDE QUANTITATIVE

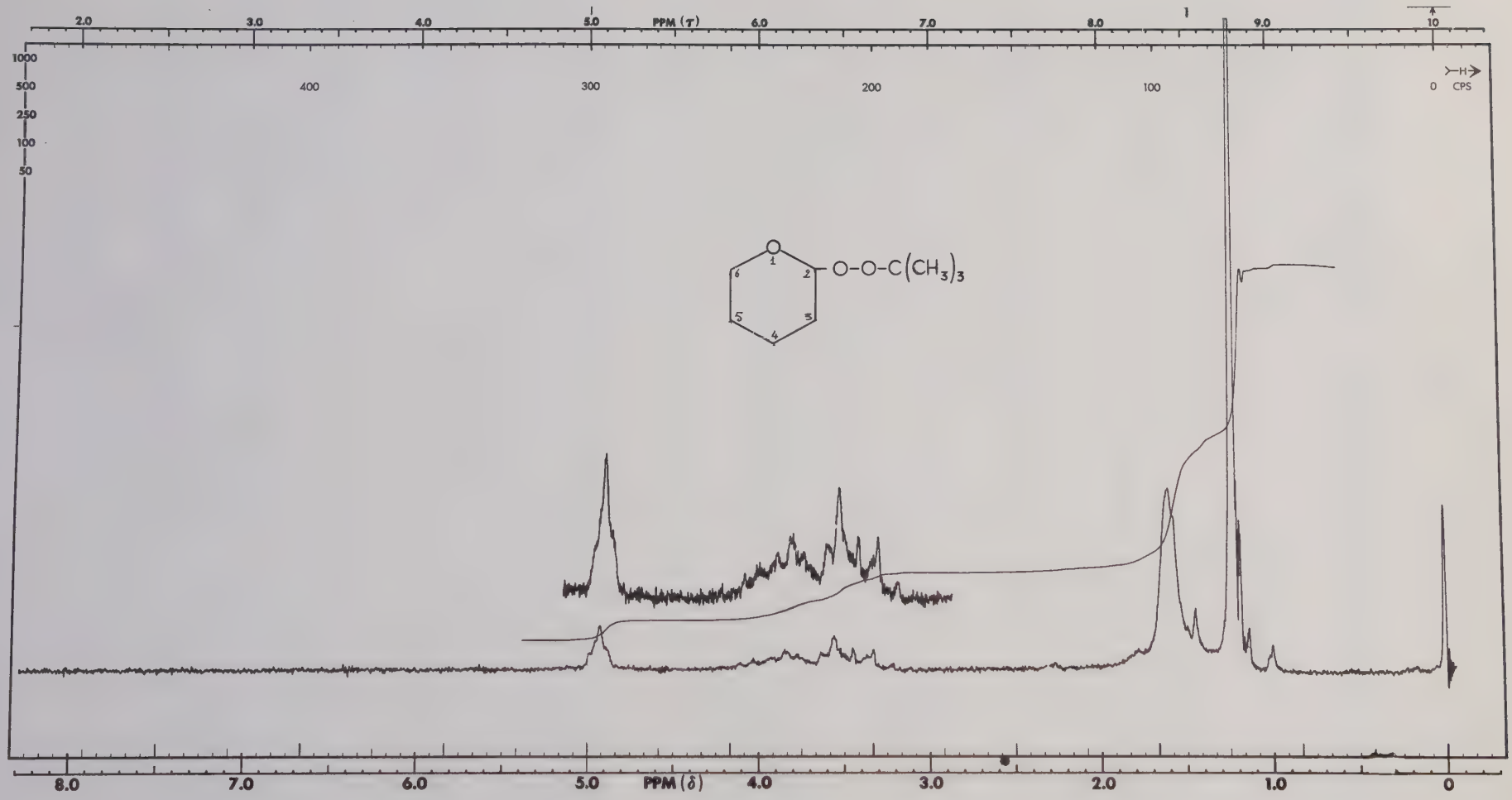
Cette étude quantitative est réalisée sur les fractions séparées par chromatographie sur alumine puisque les différents constituants des mélanges sont bien séparés par cette technique.

Pour une prise d'essai de 5 g nous obtenons :

Constituants séparés par chromatographie	Fraction soluble	Fraction insoluble
t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne	2,9 g	-
hydroxy-2 tétrahydropyranne	1,2 g	0,2 g
δ-valérolactone	-	0,7 g

Sur 16 g de produit brut de peroxydation, nous obtenons donc environ :

- 4,5 g d'hydroxy-2 tétrahydropyranne
- 2,5 g de δ-valérolactone
- 9 g de t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne.


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
O-O-C(CH3)3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Le rendement en peroxyde par rapport à l'hydroperoxyde consommé est de 50 %.

C - STRUCTURE DU PEROXYDE

La position du groupement peroxy est déterminée par la résonance magnétique nucléaire, par synthèse et par hydrogénation catalytique.

1°) Résonance magnétique nucléaire

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente des signaux très complexes, mais les déplacements chimiques et les intégrations sont compatibles avec la structure du t-butyl-peroxy-2 tétrahydropyranne.

Nous observons :

- 1 raie à 1,23 ppm (9 protons) attribuée au groupement t-butyle.
- 1 massif entre 1,4 et 1,7 ppm (6 protons) attribué aux hydrogènes portés par les carbones 3, 4 et 5.
- 1 massif très complexe entre 3,2 et 4 ppm (2 protons) attribué aux hydrogènes sur le carbone 6.
- 1 raie large à 4,92 ppm (1 proton) attribuée à l'hydrogène porté par le carbone 2.

2°) Synthèse directe du peroxyde

Dans un mélange contenant 22,5 g (0,25 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle et 1 cm^3 d'acide sulfurique 6N, refroidi par un bain d'eau glacée, on ajoute goutte à goutte 21 g de dihydropyranne. On agite ensuite pendant 6 heures à 0°C. Le mélange réactionnel est extrait par 50 cm^3 d'éther, neu-

tralisé par une solution de soude à 10 % puis par l'eau. Après avoir séché la solution sur sulfate de sodium, l'éther est distillé. Le résidu est ensuite chromatographié sur alumine très peu active. Le t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne est obtenu avec un rendement pratiquement quantitatif.

$n_D^{25} = 1,4355$; $d_4^{25} = 0,956$

Par distillation (Eb_2 = 41°C), on obtient un peroxyde un peu moins pur et avec un rendement de seulement 60 à 70 %.

Les constantes physiques et le spectre infrarouge de ce peroxyde sont identiques à ceux du peroxyde isolé au cours de la peroxydation du tétrahydropyranne.

3°) *Hydrogénation catalytique*

A côté de l'alcool t-butylique, la réduction du peroxyde mixte doit conduire à la formation d'hydroxy-2 tétrahydropyranne. Nous nous sommes donc proposé de synthétiser cet alcool.

a) Hydroxy-2 tétrahydropyranne

L'hydroxy-2 tétrahydropyranne a été préparé par hydratation du dihydropyranne (36).

On traite 24 g de dihydropyranne par 100 cm^3 d'acide chlorhydrique N/50. Au bout de 2 heures d'agitation à température ambiante, la couche supérieure a entièrement disparu. On sature la solution en carbonate de potassium, il se sépare une huile et l'on termine en extrayant à l'éther. La solution éthérée est lavée par une solution saturée en chlorure de potassium. On sèche sur sulfate de sodium. Après élimination de l'éther, le produit est distillé.

Eb_{20} = 89°C ; n_D^{20} = 1,4528

Litt. (36) : n_D^{18} = 1,4534 ; Eb_{16} = 80°C

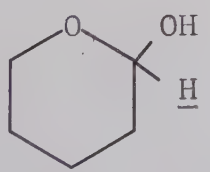
(37) : n_D^{25} = 1,4513

(38) : n_D^{25} = 1,4514 ; Eb_{15} = 83-88°C

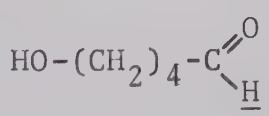
L'hydroxy-2 tétrahydropyranne est en équilibre avec sa forme linéaire : 1'hydroxy-5 pentanal.

En effet, toutes les fractions de distillation de 1'hydroxy-2 tétrahydropyranne ont un spectre infrarouge présentant une très faible bande d'absorption vers 1700 cm^{-1}. HURD et SANDERS (35) ont étudié cet équilibre par spectroscopie ultraviolette. Ils ont trouvé :
6,1 % de forme aldéhydique non cyclique à 25°C et 6,8 % à 35°C.

Nous avons étudié le spectre de résonance magnétique nucléaire, l'intégration du triplet dû au proton aldéhydique et du signal à 4,90 ppm dû au proton porté par le même carbone que la fonction alcool dans la forme cyclique donne les résultats suivants :



95 %



5 %

b) Réduction du peroxyde

8 g de peroxyde (0,046 mole) dans 75 cm^3 d'alcool absolu en présence de Nickel de Raney sont hydrogénés à pression atmosphérique.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène devient pratiquement nulle avant que la totalité de l'hydrogène théorique soit absorbée.

Après distillation de l'éthanol et de l'alcool t-butylique, le résidu (4 g) est étudié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de carbowax.

Le mélange réactionnel contient :

Hydroxy-2 tétrahydropyranne	65 %
δ-valérolactone	35 %

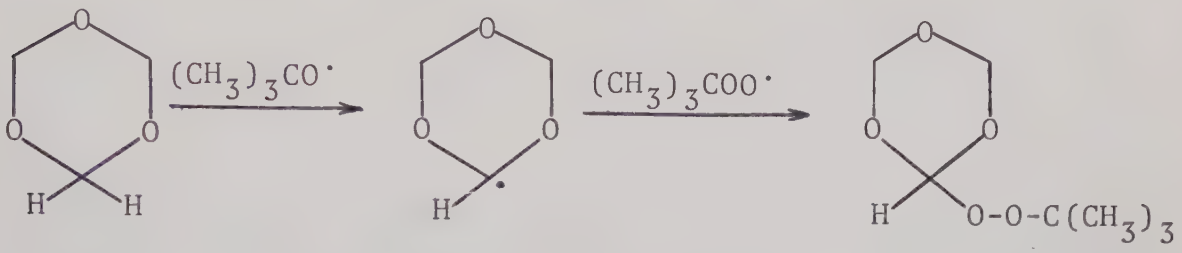
La δ-valérolactone provient de la décomposition partielle du peroxyde, ce qui explique que la quantité théorique d'hydrogène n'ait pas été absorbée.

Les pourcentages ont été déterminés, en chromatographie, par comparaison avec un mélange étalon de δ-valérolactone et d'hydroxy-2 tétrahydropyranne.

CHAPITRE II

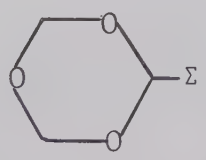
PEROXYDATION DU TRIOXANNE

Le trioxanne, qui possède trois atomes d'oxygène, présente trois sites réactionnels équivalents. Nous ne pouvons donc envisager la formation que d'un seul monoperoxyde. Ceci a permis de classer le trioxanne avec les hétérocycles monooxygénés.



On peut s'attendre à une grande réactivité radicalaire du trioxanne, puisqu'il possède 3 groupements méthylènes activés chacun par deux oxygènes. Le radical formé par arrachement d'un hydrogène est stabilisé par une délocalisation électronique entre le carbone attaqué et les deux oxygènes voisins.

Le comportement radicalaire du trioxanne a été très peu étudié. Récemment, l'addition radicalaire du trioxanne à diverses oléfines a été réalisée. Cette réaction effectuée en présence d'U.V. (39) ou de peroxyde de di-t-butyle (40) conduit dans les deux cas au produit d'addition 1/1.



Nous avons rencontré certaines difficultés pour réaliser la peroxydation du trioxanne dans de bonnes conditions opératoires. Le trioxanne ayant un point de fusion de 64°C, nous pouvons donc effectuer la réaction avec le trioxanne fondu ou en solution.

Nous avons fait les premiers essais avec du trioxanne fondu, en maintenant la température du bain extérieur à 65°C. Dans ces conditions, la décomposition de l'hydroperoxyde a lieu, mais la quantité de peroxyde obtenue est trop faible pour en étudier la structure.

Nous avons alors tenté de réaliser cette réaction en solution. Très peu de solvants usuels étant inertes vis à vis des hydroperoxydes en présence de sels de cuivre, nous nous sommes adressés au benzène. Nous avons chauffé le mélange réactionnel à 100° pendant 48 heures ; l'indice de peroxyde n'a absolument pas varié ; le benzène semble donc inhiber la réaction*.

L'étude de la réaction a été reprise avec le trioxanne fondu, en essayant de maintenir le mélange réactionnel à la limite de la solidification. La peroxydation étant exothermique, il faut réfrigérer le milieu. En opérant de cette manière, nous obtenons le peroxyde mixte avec un rendement de l'ordre de 65 % dans les conditions expérimentales optimales.

La résonance magnétique nucléaire permet de confirmer qu'il s'agit bien du t-butylperoxy-2 trioxanne-1,3,5. Le spectre présente, en effet, un singulet à 5,67 ppm relatif au proton porté par un carbone lié à trois oxygènes, les autres signaux correspondent bien à la structure supposée.

---

* Nous avons confirmé ce fait en utilisant du tétrahydrofuranne et du dioxanne-1,4 en solution benzénique ; dans ces deux cas, l'indice de peroxyde n'évolue pas.

PARTIE EXPERIMENTALE

1°) Peroxydation

45 g (1/2 mole) de trioxanne sont fondus et portés à 70°C, on additionne ensuite le sel de cuivre (environ 50 mg). 11 g d'hydroperoxyde de t-butyle (1/8 mole) sont ensuite additionnés goutte à goutte par une ampoule à brome. Le bain chauffant est alors remplacé par un bain d'eau froide destiné à maintenir la température du mélange réactionnel entre 65-70°C et le point de fusion du trioxanne. L'hydroperoxyde est additionné en 45 minutes et, après une heure, un dosage montre que la décomposition de l'hydroperoxyde est pratiquement totale.

2°) Purification du peroxyde

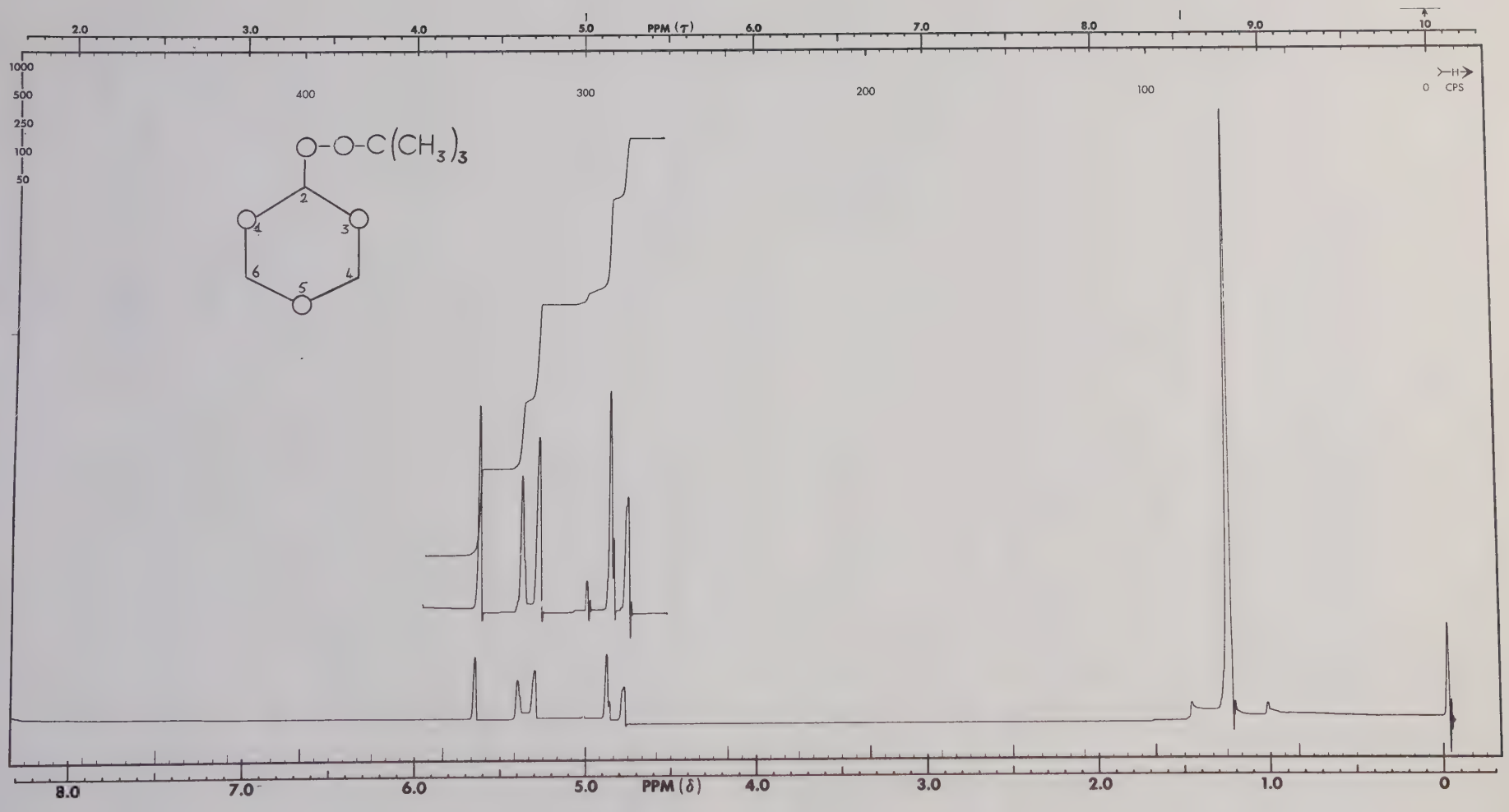
Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C et filtré rapidement sur verre fritté, la fraction solide est bien essorée. On recueille ainsi 10 g d'un produit liquide. En vue d'être purifiés par chromatographie sur alumine, 5 g de produit brut sont traités par 100 cm^3 d'éther de pétrole ; environ 1 g de produit brut est insoluble.

La solution précédente est chromatographiée sur alumine et, par élution à l'éther de pétrole, nous recueillons environ 3,5 g de peroxyde. (n_D^{20}= 1,4275).

3°) Identification du peroxyde

a) *Analyse élémentaire* : $C_7H_{14}O_5$,

Calc. %	:	C 47,18	H 7,92
Tr.	:	47,09	7,75


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
O-O-C(CH3)3
2
3
4
4
5
6
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

b) *Infrarouge*

Le spectre infrarouge de la fraction purifiée par chromatographie sur alumine présente les bandes à 7,2 et 7,35μ caractéristiques du groupement t-butyle et à 11,6 μ due à la liaison O-O

c) *Résonance magnétique nucléaire*

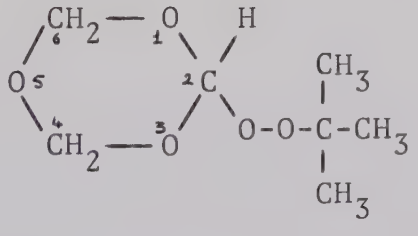
Le spectre présente les signaux suivants :

- un signal à 1,27 ppm (9 protons) dû aux 9 atomes d'hydrogène équivalents du groupement t-butyle.
- un système AB centré à 5,10 ppm (4 protons) dû aux deux groupements CH_2 en position 4 et 6.

$$\delta\nu_{AB} = 31 \text{ Hz} \quad ; \quad |J_{AB}| = 6 \text{ Hz}$$

La molécule possède un plan de symétrie déterminé par les directions des liaisons C_2-H et C_2-OO. Les hydrogènes des CH_2 en positions 4 et 6 sont équivalents deux à deux et conduisent à deux systèmes AB superposés.

- un signal à 5,67 ppm (1 proton) attribué à l'hydrogène porté par le carbone 2.



CHAPITRE III

ETUDE DES PEROXYDES EN SPECTROMETRIE DE MASSE

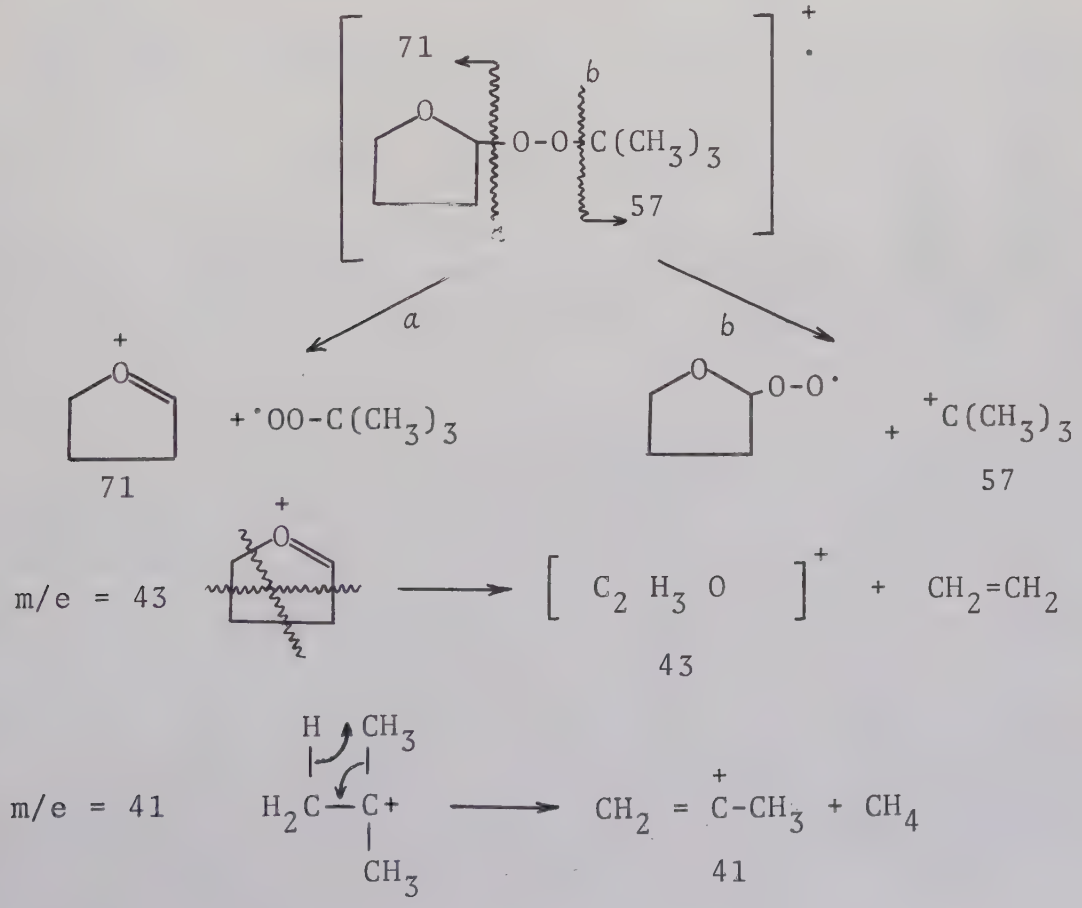
Nous avons étudié, par spectrométrie de masse, les peroxydes obtenus à partir du tétrahydrofuranne, du tétrahydropyranne et du trioxanne. Cette technique nous permet de confirmer la structure des produits synthétisés. Les modes de fragmentation observés pour chacun d'entre eux possèdent des caractères communs, nous allons les envisager successivement.

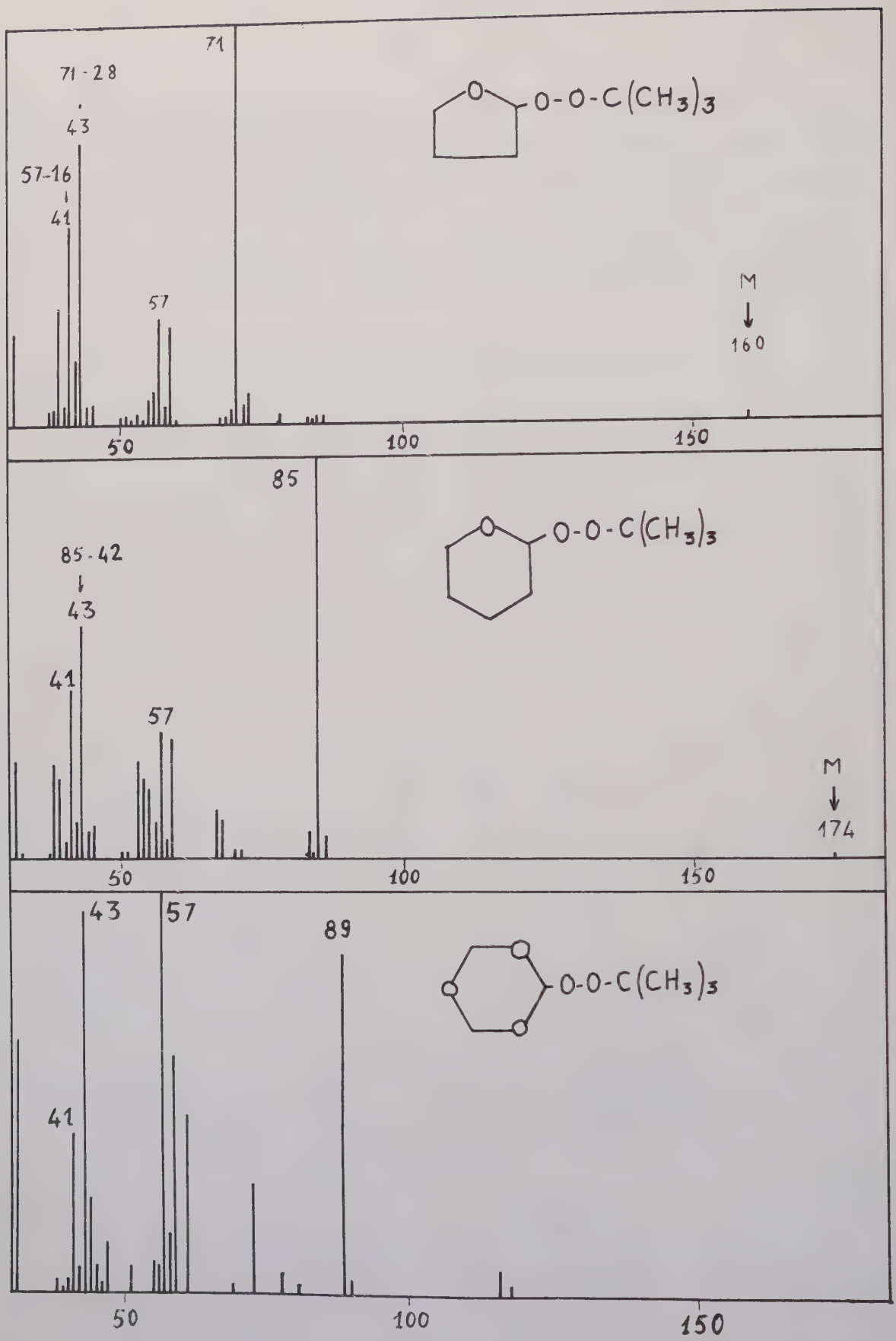
I°) t-butylperoxy-2 tétrahydrofuranne

Le spectre de masse présente des pics à :

m/e = 160 pic de masse de faible intensité
m/e = 71 correspondant à la scission *a* (pic de base)
m/e = 57 dû à l'ion $(CH_3)_3C^+$, provenant de la scission *b* .

Au cours de chacune de ces scissions, il y a formation d'un radical peroxy.

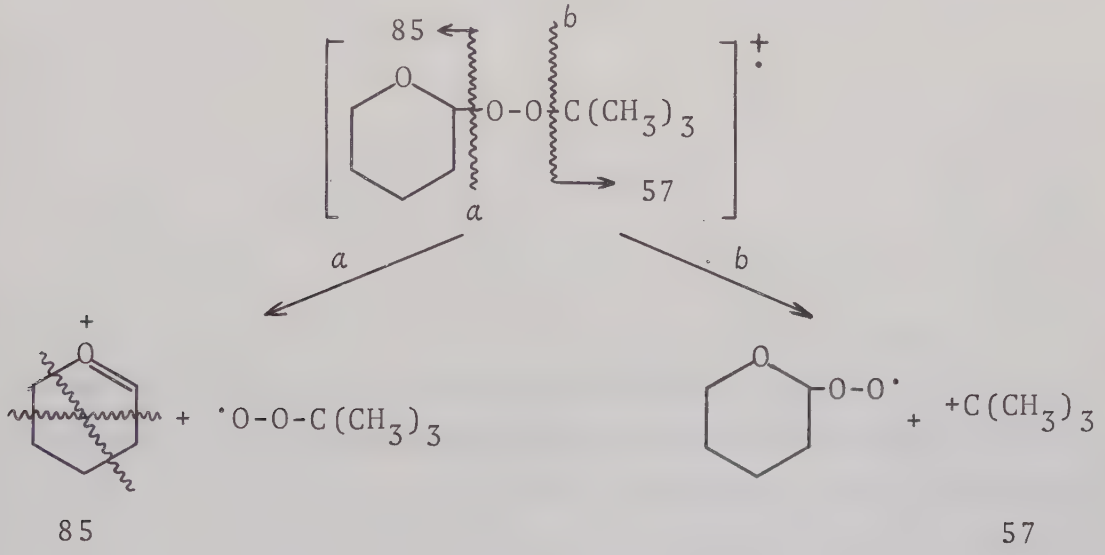



71
71-28
43
57-16
41
57
O-O-C(CH3)3
M
160
50
100
150
85
85-42
43
41
57
O-O-C(CH3)3
M
174
50
100
150
43
57
89
41
O-O-C(CH3)3
50
100
150

Ces fragmentations secondaires se manifestent dans le spectre par la présence de pics métastables.

2°) *t-butylperoxy-2 tétrahydropyranne*

On observe le pic de masse, très peu intense, à m/e = 174. Le pic de base est situé à m/e = 85 et l'on retrouve un pic à m/e = 57.



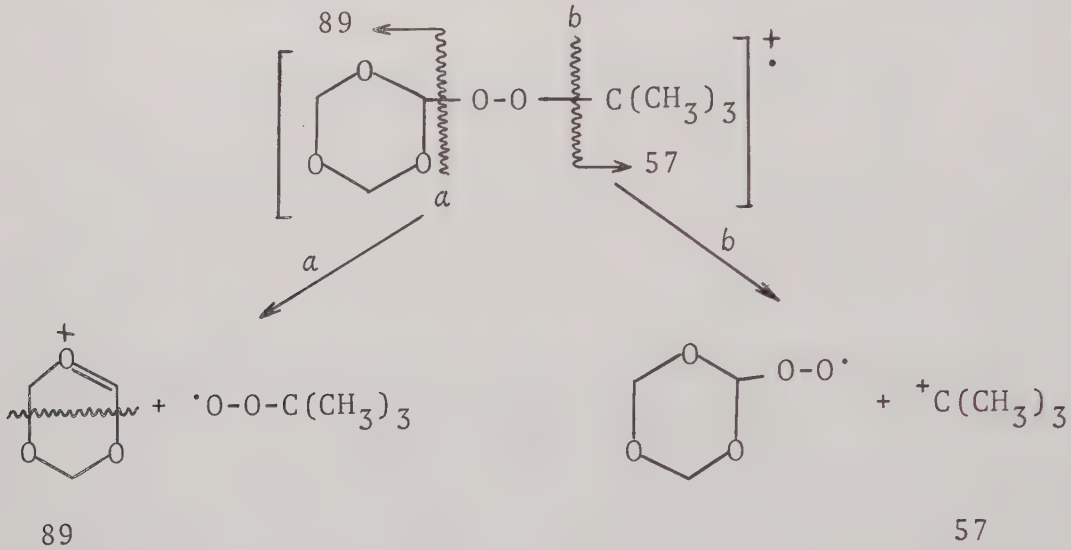
85 57

Ces deux ions se décomposent ensuite pour conduire, comme dans le cas du tétrahydrofuranne, à 2 pics : m/e = 43 et m/e = 41.

3°) *t-butylperoxy-2 trioxanne-1,3,5*

le pic de masse attendu à m/e = 178 n'est pas observé. Le spectre présente les pics à m/e = 89 et m/e = 57 cor-

respondant aux deux ruptures supposées *a* et *b*.



89 57

Les ions 57 et 89 subissent, comme dans les deux cas précédents, une scission ultérieure conduisant respectivement aux ions de masses 41 et 43.

En conclusion, ces trois peroxydes donnent des spectres de masse comparables. Le pic de masse est de faible intensité pour les deux premiers ; le fait qu'il ne soit pas observé dans le cas du trioxanne confirme la grande instabilité du peroxyde mixte obtenu. Les fragmentations initiales sont identiques ; elles conduisent à un radical peroxydique d'une part, et un ion tertiobutylique ou hétérocyclique d'autre part, selon le schéma suivant (41).

$$ROOR' \longrightarrow ROO^{\cdot} + R'^{+}$$

$$ROOR' \longrightarrow R^{+} + R'OO^{\cdot}$$

En résumé, la peroxydation des composés hétérocycliques monooxygénés conduit à la formation de peroxydes mixtes avec des rendements voisins de 50 %. Ces peroxydes sont accompagnés de produits carbonylés et hydroxylés provenant de leur décomposition.

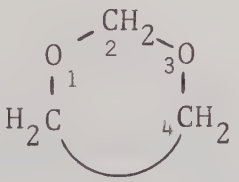
Les peroxydes synthétisés ne peuvent être purifiés que par chromatographie liquide solide. Leur structure est établie par des méthodes chimiques : réduction et synthèse, et des méthodes physico-chimiques : infrarouge et résonance magnétique nucléaire. On montre ainsi que le groupe t-butyl-peroxy est fixé sur un atome de carbone en α de l'hétéroatome, confirmant la plus grande labilité des hydrogènes liés à ce carbone.

L'étude des peroxydes en spectrométrie de masse permet de mettre en évidence un mode de fragmentation commun, tout en confirmant leur structure.

DEUXIEME PARTIE

PEROXYDATION DES HETEROCYCLES DIOXYGENES-1,3

La substitution peroxydique étant orientée sur le carbone en α de l'hétéroatome, comme nous l'avons montré dans le cas des hétérocycles monooxygénés, nous nous sommes ensuite plus particulièrement intéressé aux composés hétérocycliques dioxygénés-1,3 qui présentent deux sites réactionnels. Ces composés sont des acétals cycliques que nous avons préparés par condensation d'un composé carbonylé avec un diol en milieu acide. Dans ces composés de formule générale :



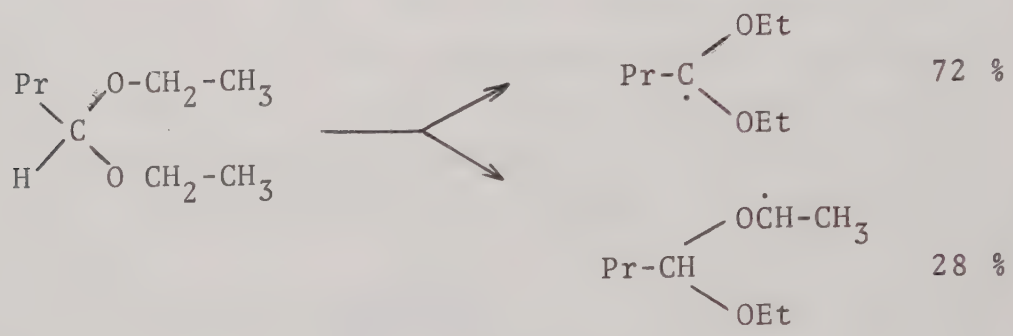
les liaisons C-H du groupement acétal (- O - CH_2 - O) doivent avoir une très grande réactivité due à leur activation par deux atomes d'oxygène adjacents. Le radical formé par arrachement d'un hydrogène au groupement acétal est stabilisé par une délocalisation électronique impliquant les deux atomes d'oxygène voisins.

L'élimination d'un atome d'hydrogène à partir des deux méthylènes activés en α des hétéroatomes peut également avoir lieu.

Dans les acétals linéaires, les deux possibilités d'arrachement d'hydrogène par un radical ont été observées :

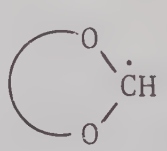
- l'élimination d'hydrogène sur le diméthoxyméthane par des radicaux alkyles (42) intervient pour moins de 20 % sur un groupement méthyle et environ 80 % sur le méthylène.

- Les radicaux t-butoxy produits par décomposition du peroxyde de di-t-butyle attaquent les deux positions activées dans le diéthylacétal du butyraldéhyde (43).



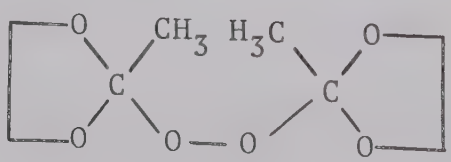
Par contre, dans les réactions radicalaires intéressant les acétals cycliques, l'élimination de l'hydrogène en position 4 a été plus rarement observée.

- L'autoxydation, par exemple, conduit sélectivement aux produits dérivant du radical:

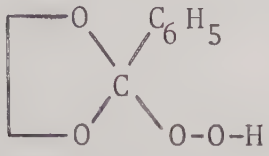


C'est le cas, en particulier, pour l'autoxydation des dioxolannes.

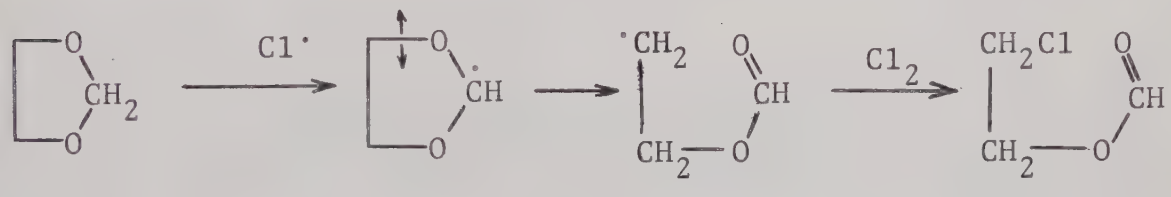
- Le méthyl-2 dioxolanne conduit au peroxyde symétrique (11).



- le phényl-2 dioxolanne donne l'hydroperoxyde résultant d'une attaque en position 2 (44).

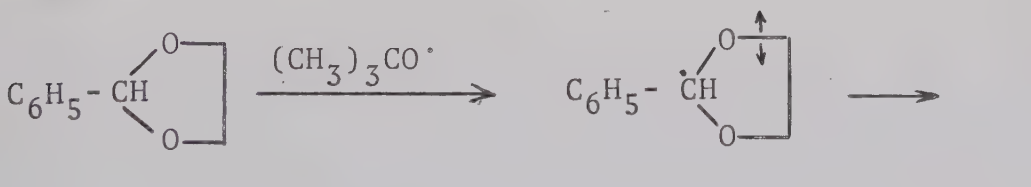


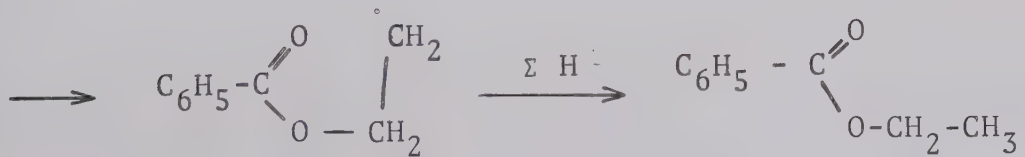
- L'halogénation radicalaire des acétals cycliques conduit à des esters d'alcools halogénés qui proviennent d'une attaque sur le carbone 2 suivie d'une β-scission(45).



L'élimination d'hydrogène par les radicaux t-butoxy dans de nombreux exemples se produit sélectivement sur le carbone 2.

- La décomposition du peroxyde de di-t-butyle dans le phényl-2 dioxolanne ou le phényl-2 dioxanne-1,3 (46) conduit respectivement au benzoate d'éthyle et au benzoate de propyle.





- Au cours d'une réaction qui s'apparente à la peroxydation : la décomposition du perbenzoate de t-butyle par des sels cuivreux,en présence de dioxanne-1,3 (47),BERGLUND et LAWESSON ont isolé seulement les produits provenant d'une attaque sur le carbone 2.

- Récemment, il a été montré que l'addition radicalaire du dioxolanne-1,3 à l'octène-1 initiée par les U.V.(39) ou par décomposition du peroxyde de di-t-butyle (48) conduisait aux produits d'addition 2 et 4 et que le radical dioxolanne-1,3 yl-2 se prêtait particulièrement bien à subir une β-scission pour conduire au formiate d'éthyle.

De tous ces résultats sur la chimie radicalaire des hétérocycles dioxygénés-1,3 il ressort que la formation d'un radical s'effectue préférentiellement et dans certains cas sélectivement sur le carbone 2. Le radical ainsi formé s'isomérise très souvent par β-scission.

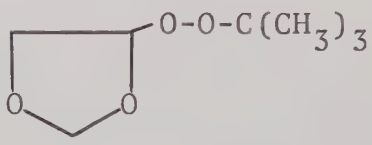
CHAPITRE I

PEROXYDATION DU DIOXOLANNE-1,3 ET DU METHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

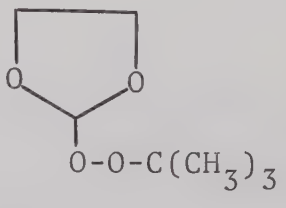
Lors de la peroxydation du *dioxolanne-1,3* à 30°C, la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle est rapide et se réalise à plus de 90 %. L'extraction à l'éther de pétrole du produit brut permet la séparation d'une fraction peroxydique et d'une fraction non peroxydique insoluble.

Par chromatographie sur alumine de la fraction soluble, nous obtenons deux fractions différentes. La résonance magnétique nucléaire nous a permis d'attribuer la structure des deux peroxydes et de les doser.

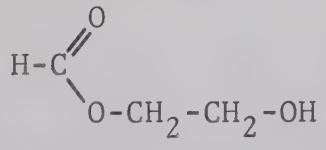
t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3



et t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3

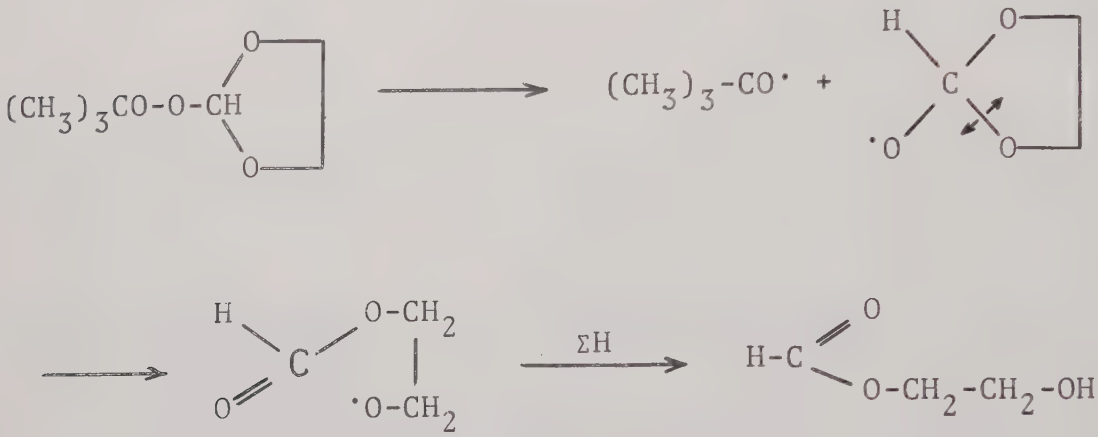


Le rendement global en peroxydes est de 70 %. La fraction insoluble dans l'éther de pétrole est identifiée au monoformiate de l'éthylène glycol :

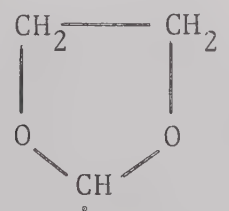


Les premiers essais de peroxydation du dioxolanne-1,3 ont été réalisés à 70°C. Lors de ces essais, le rendement global en peroxydes était plus faible, alors que le rendement en monoformiate de glycol était supérieur. D'autre part, le rendement en t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3 est constant quelle que soit la température à laquelle on opère (entre 30 et 70°C).

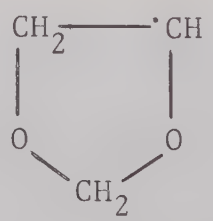
Le monoformiate de glycol peut donc être considéré comme un produit de décomposition du t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3. L'homolyse de la liaison O-O est suivie d'une β-scission.



Pour calculer les pourcentages relatifs d'attaque sur la position 2 et sur la position 4, il faut tenir compte de la présence du formiate. Le rapport des rendements en peroxydes de 80/20 conduit, après rectification, à :



85 %



15 %

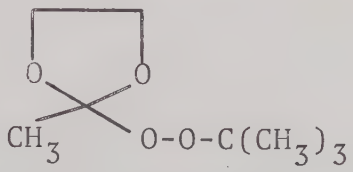
En tenant compte du nombre d'atomes d'hydrogène, le calcul des réactivités relatives conduit approximativement au résultat suivant :

1 pour un hydrogène situé sur le carbone 4 ou 5
10 pour un hydrogène situé sur le carbone 2.

Dans le cas du *méthyl-2 dioxolanne-1,3*, la peroxydation a lieu dans les conditions habituelles dès la température ambiante. L'extraction par l'éther de pétrole permet de séparer, comme dans le cas précédent, une fraction peroxydique d'une fraction non peroxydique insoluble.

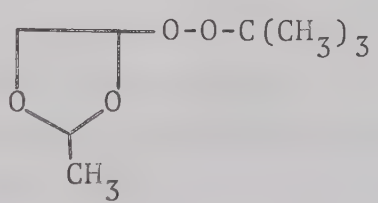
Après purification sur alumine, la résonance magnétique nucléaire permet de caractériser :

- le méthyl-2 t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3



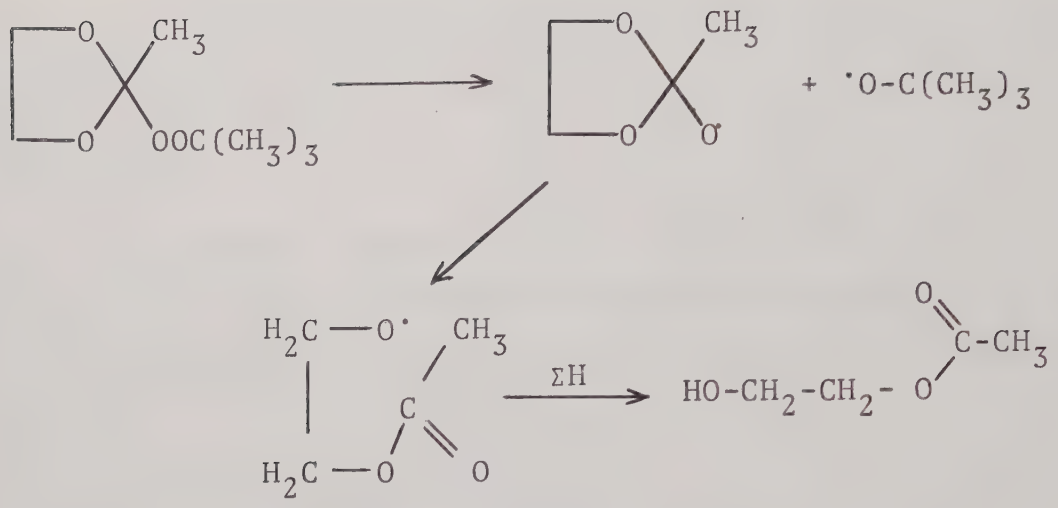
Cependant, l'étude des premières fractions éluées en chromatographie permet d'indiquer que le peroxyde précédent est souillé vraisemblablement par :

- le méthyl-2 t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3



La séparation des deux produits n'ayant pu être réalisée, une étude quantitative précise n'est pas possible. Cependant les résultats de la chromatographie sur alumine permettent de penser que le méthyl-2 t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3 n'est représenté que pour 10 % environ.

La partie non peroxydique renferme le monoacétate du glycol identifié par comparaison avec le produit de référence. La décomposition du méthyl-2 t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3 peut expliquer la formation de ce produit.



En tenant compte de la présence du monoacétate du glycol, on peut indiquer que l'arrachement de l'atome d'hydrogène a lieu pour plus de 95 % en position 2 et 5 % au maximum en position 4 ou 5.

Les réactivités relatives ramenées à 1 hydrogène sont approximativement :

1 pour un hydrogène situé sur le carbone 4 ou 5
80 pour un hydrogène situé sur le carbone 2.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - DIOXOLANNE-1,3

1°) Préparation des peroxydes

Le dioxolanne-1,3 utilisé est un produit commercial fraîchement distillé.

Eb = 78° ; n_D^{20} = 1,3975 ; d_4^{20} = 1,0600

Un mélange de 74 g de dioxolanne-1,3 (1 mole), 22,5 g d'hydroperoxyde de t-butyle (0,25 mole) et 0,05 g de chlorure cuivreux est maintenu aux environs de 30°C. L'indice de peroxyde, qui était de 5100 au départ, n'est plus que de 500 après 3 heures de réaction; l'hydroperoxyde a donc disparu à 90 %.

2°) Séparation et purification des produits de réaction

Par distillation sous pression réduite, on recueille successivement du dioxolanne-1,3, de l'alcool t-butylique et l'hydroperoxyde de t-butyle n'ayant pas réagi ; le résidu de distillation (18 g) constitue le produit brut de réaction.

Ce produit, indistillable sans décomposition, a été, comme dans les cas précédents, purifié par chromatographie liquide-solide sur alumine.

Lors de la mise en solution, il se sépare une fraction insoluble dans l'éther de pétrole. Sur 5 g de produit brut, 1,5 g sont insolubles.

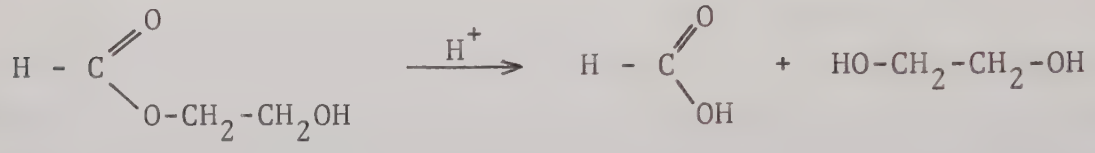
Fraction insoluble

L'examen du spectre infrarouge de cette fraction

permet de conclure à l'absence de peroxyde.

Après purification par chromatographie sur silice, en éluant avec un mélange benzène-éther, on recueille un produit (n_D^{20} = 1,4135 ; d_4^{20} = 1,197) dont le spectre infrarouge présente des bandes dans les régions de vibration des groupements -OH et C=O et un massif important vers 8,5 µ .

Il s'agit du monoformiate de l'éthylèneglycol. La structure est confirmée par résonance magnétique nucléaire et, d'autre part, l'hydrolyse en milieu acide conduit à l'éthylèneglycol et à l'acide formique.



Fraction soluble

Le spectre infrarouge de la partie soluble dans l'éther de pétrole présente les bandes correspondant au groupe $-C(CH_3)_3$ et à la liaison O-O. Cette fraction semble contenir les peroxydes pratiquement purs. 4 g de la fraction peroxydique sont chromatographiés sur alumine neutre (désactivée par addition de 8 % d'eau distillée).

Par élution à l'éther de pétrole, on recueille au début :

- *Un produit A* $\left(n_D^{25} = 1,4248\right)$ présentant en infrarouge des bandes à 7,2 et 7,35µ et à 11,5 µ

Analyse : $C_7H_{14}O_4$, Calc. % : C 51,84 H 8,70
Tr. : 51,80 8,64

et en fin d'élution à l'éther de pétrole :

- *Un produit B* $\left(n_D^{25} = 1,4260\right)$ présentant en infrarouge des bandes à 7,2 et 7,35 μ et vers 11,5 μ.

Analyse : $C_7H_{14}O_4$, Calc. % : C 51,84 H 8,70
Tr. : 51,70 8,55

Entre les deux produits purs, on récupère un mélange de A et de B.

3°) Caractérisation des produits par R.M.N.

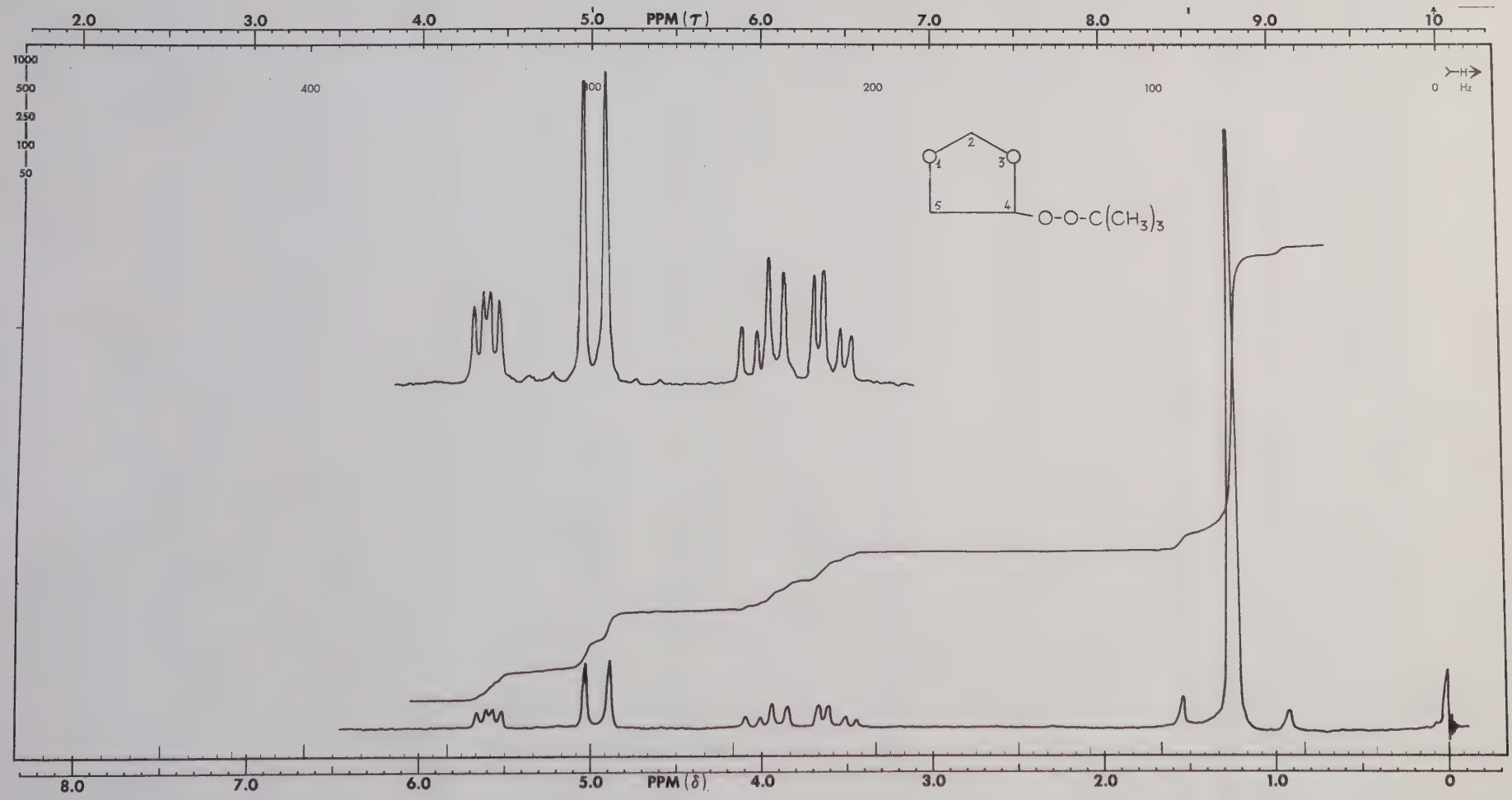
A - *Peroxydes*

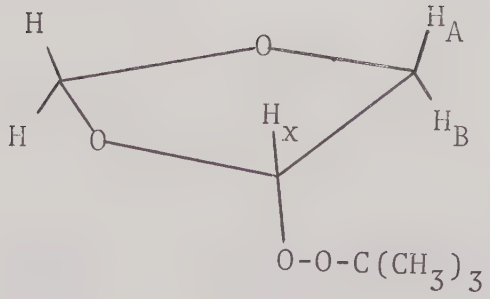
La résonance magnétique nucléaire nous a permis d'identifier les produits A et B respectivement au t-butyl-peroxy-4 dioxolanne-1,3 et au t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3.

1°) Fraction A

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente :

- 1 singulet à 1,25 ppm, représentant 9 protons, attribué au groupement t-butyle, ceci est confirmé par les bandes à 7,2 et 7,35 μ du spectre infrarouge.
- 1 doublet centré à 5 ppm représentant 2 protons.
- 2 multiplets entre 3,4 et 4,1 ppm d'une part et 5,5 et 5,7 ppm d'autre part, représentant respectivement 2 et 1 protons. Ces deux multiplets sont caractéristiques d'un système ABX.


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
1
2
3
4
5
O-O-C(CH3)3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0



Ce spectre est compatible avec la structure du t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3.

Le doublet centré vers 5 ppm est attribué aux protons portés par le carbone 2 ; ceux-ci ne sont pas équivalents à cause de la présence,en position 4,d'un groupement t-butylperoxy, mais ils donnent uniquement 2 signaux et non un système AB,car la constante de couplage entre 2 protons géminés en position 2 dans les dioxolannes-1,3 est en général nulle ou très voisine de zéro (49).

L'hydrogène H_x est déplacé vers les champs faibles par la présence du groupement t-butylperoxy. Les protons H_A et H_B non équivalents sont couplés entre eux et avec H_X pour former un système ABX. Le calcul des constantes de couplage nous a donné les résultats suivants :

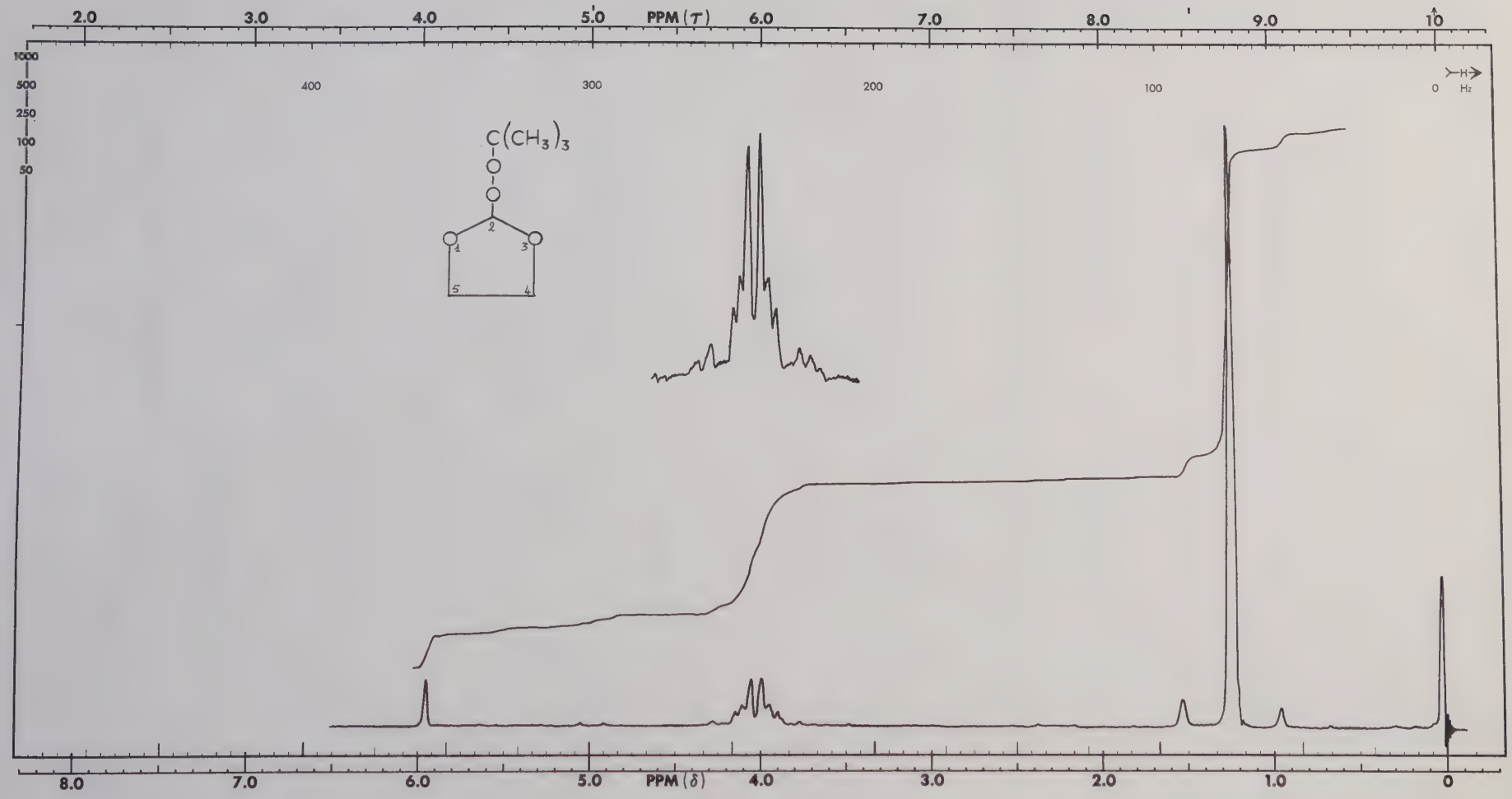
$$|J_{AB}| = 9,8 \text{ Hz}$$

$$|J_{AX}| = 5,5 \text{ Hz}$$

$$|J_{BX}| = 3,3 \text{ Hz}$$

2°) *Fraction B*

Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente 3 signaux :

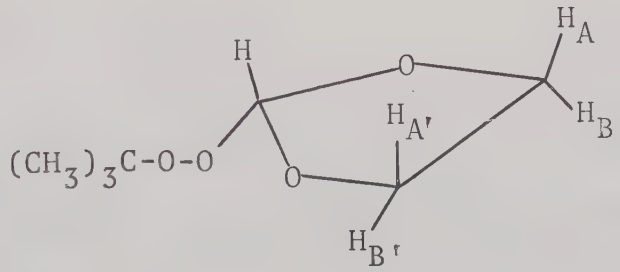

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
C(CH3)3
O
O
1
2
3
4
5
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

- 1 singulet à 1,25 ppm représentant 9 protons, attribué aux protons du groupement t-butylique.

- 1 multiplet symétrique centré à 4 ppm et représentant 4 protons.

- 1 singulet à 5,95 ppm représentant 1 proton.

Le multiplet centré à 4 ppm est caractéristique d'un système AA'BB'. Ce spectre est compatible avec la structure du t-butylperoxy-2 dioxolanne.



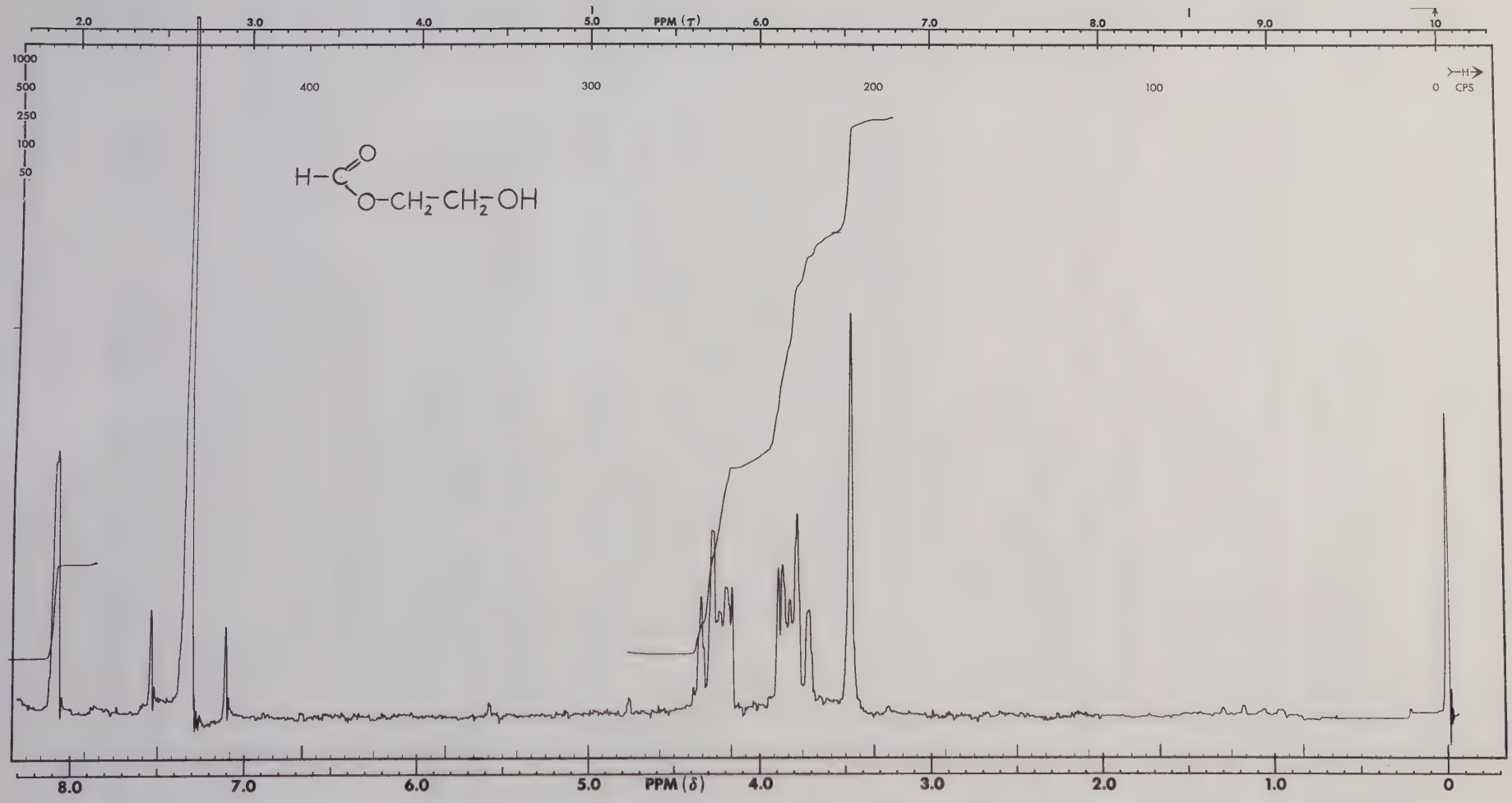
La molécule possède un plan de symétrie déterminé par les liaisons C_2-H et C_2-OO. Les hydrogènes portés par les carbones 4 et 5 sont équivalents 2 à 2 et ces 4 protons couplés forment le système AA'BB' donnant le massif symétrique vers 4 ppm.

L'hydrogène porté par le carbone 2 voit son signal très déplacé vers les champs faibles (5,95 ppm), en effet, le carbone 2 a 3 oxygènes comme voisins immédiats.

B - *Produit non peroxydique*.

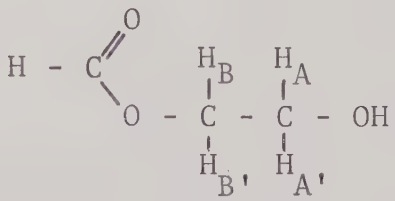
Le spectre de résonance magnétique nucléaire a permis d'identifier le produit non peroxydique au monoformiate du glycol. Ce spectre présente en effet :

- 1 singulet à 8,1 ppm caractéristique d'un proton formiate
- 1 massif complexe symétrique centré à 4,05 ppm représentant


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
H–C(=O)–O–CH2–CH2–OH
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

4 protons et attribuable à un système AA'BB'.

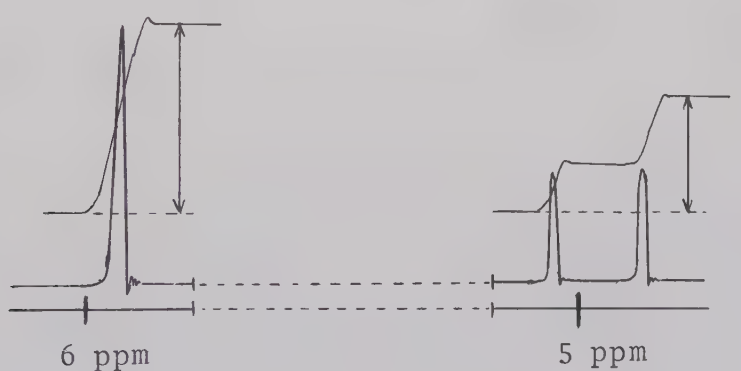
- 1 signal large représentant 1 proton. Ce signal est déplacé par dilution et peut être attribué à l'hydrogène de la fonction alcool.

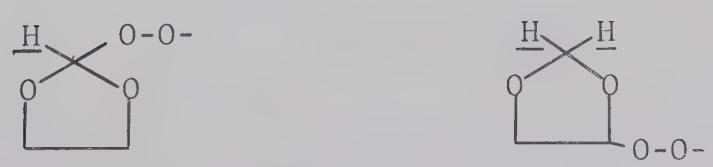


4°) Dosage des peroxydes

La chromatographie sur alumine ne permettant pas une séparation totale des peroxydes, une étude quantitative par cette méthode n'est pas possible. La résonance magnétique nucléaire a permis de doser les peroxydes.

Dans le spectre du mélange des peroxydes, l'intégration des signaux dus aux hydrogènes portés par le carbone 2 conduit aux valeurs moyennes suivantes :





- 5,2 cm pour l'hydrogène situé sur le carbone 2 dans le t-butylperoxy-2 dioxolanne
- 2,9 cm pour les 2 hydrogènes situés sur le carbone 2 dans le t-butylperoxy-4 dioxolanne.

Le mélange contient donc environ :

- 80 % de t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3
- 20 % de t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3

II - METHYL-2 DIOXOLANNE-1,3

1°) Préparation du méthyl-2 dioxolanne-1,3

Dans un ballon de Grignard refroidi par un bain de glace, on verse successivement : 370 g d'éthylène glycol (6 moles), 10 g de $TiCl_4$ et 175 g (4 moles) d'acétaldéhyde. L'agitation est maintenue durant une nuit ; il se forme deux phases. Le mélange est extrait à l'éther de pétrole. Après neutralisation au carbonate de sodium et lavage avec une solution saturée en NaCl, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium. On distille l'éther de pétrole puis le méthyl-2 dioxolanne (Rdt = 80 %).

Eb = 82-83°C ; n_D^{20} = 1,4030

R.M.N.	O-CH-O	CH_3	CH_2-CH_2
	quadruplet	doublet	système AA'BB'
	4,85 ppm (centre)	1,25 ppm (centre)	3,8 ppm (centr
	|J|=5 Hz		|J|=5 Hz

2°) Peroxydation et séparation des produits

Un mélange de 44 g (1/2 mole) de méthyl-2 dioxolanne-1,3, 11 g (1/8 mole) d'hydroperoxyde et 30 mg de chlorure cuivreux est agité ; la réaction est exothermique et la température est maintenue entre 30 et 40°C. Après deux heures d'agitation, l'indice de peroxyde est égal à 500 ; l'hydroperoxyde a disparu à 90 %.

Les produits légers sont distillés sous pression réduite. Le résidu (9 g) constitue le produit brut de peroxydation.

Une partie (5,5 g) de ce produit brut n'est pas soluble dans l'éther de pétrole. D'après son spectre infrarouge, la fraction soluble dans l'éther de pétrole contient les peroxydes légèrement souillés d'impuretés : nous observons les bandes à 7,2 et 7,35 μ dues au groupement t-butyle et un massif vers 11,5 μ.

La fraction insoluble dans l'éther de pétrole contient des fonctions -OH et $\geq C=O$ qui donnent des bandes infrarouges très intenses.

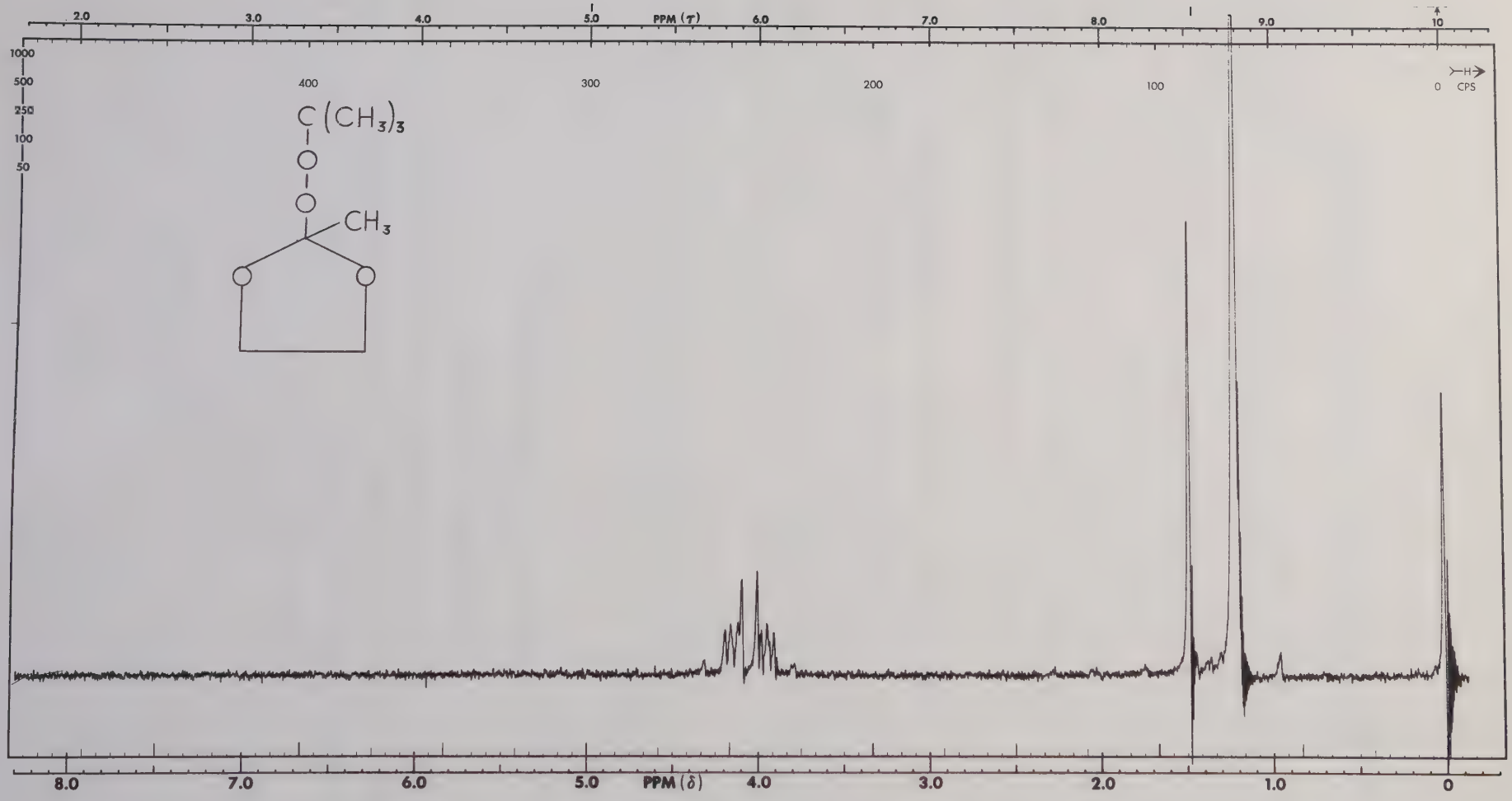
3°) Purification et identification

A - *Fraction peroxydique*

La fraction peroxydique (3,5 g) en solution dans 50 cm^3 d'éther de pétrole est chromatographiée sur alumine désactivée par 9 % d'eau.

Par élution à l'éther de pétrole, nous recueillons environ 3 g (Rdt = 30 %) de fraction peroxydique:

$$n_D^{20} = 1,4345$$

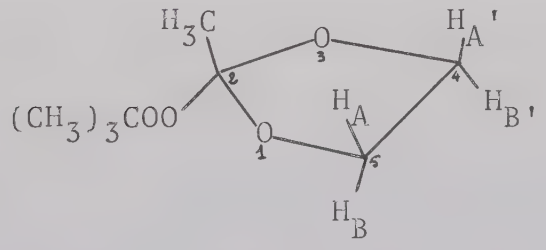

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
C(CH3)3
O
O
CH3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Analyse : $C_8H_{16}O_4$, Calc. % : C 54,53 H 9,15
Tr. : 54,25 9,12

Afin de déterminer la position du groupe t-butylperoxy, nous avons réalisé le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit en solution dans le tétrachlorure de carbone :

Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration
1,22 ppm	1 raie	9 protons
1,48 ppm	1 raie	3 protons
de 3,85 à 4,25 ppm	massif complexe système AA'BB' axe de symétrie à 4,06 ppm	4 protons

Ce spectre est en parfait accord avec la structure du t-butylperoxy-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3.

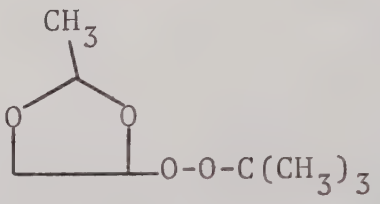


En effet, la molécule possède un plan de symétrie déterminé par les directions des liaisons C_2-CH_3 et C_2-OO. Les hydrogènes portés par les carbones 4 et 5 sont donc équivalents 2 à 2 et l'on observe un système AA'BB' comme dans le

cas du t-butylperoxy-2 dioxolanne-1,3.

Les spectres infrarouges des produits contenus dans les premiers tubes de chromatographie sont légèrement différents.

Le spectre de R.M.N. des premières fractions de chromatographie est très complexe. A côté des signaux dus au t-butylperoxy-2 méthyl-2 dioxolanne-1,3, on note la présence d'autres raies vraisemblablement dues au t-butyl-peroxy-4 méthyl-2 dioxolanne-1,3 qui peut exister sous les formes cis et trans.



Nous observons en particulier :

- La partie X d'un système ABX centrée à 5,55 ppm, due au proton porté par le carbone 4, comme dans le cas du t-butylperoxy-4 dioxolanne-1,3 (5,6 ppm).

- La partie AB du système ABX est plus difficile à déterminer, car elle se superpose au système AA'BB' de l'autre peroxyde.

Nous observons également, vers 5 ppm, 2 quadruplets dus à l'hydrogène porté par le carbone 2.

B - *Fraction non peroxydique*

La fraction insoluble dans l'éther de pétrole (5,5g), solubilisée dans 100 cm^3 de benzène, est chromatographiée sur silice, et, par élution avec un mélange 80 % benzène, 20 % éther, nous recueillons un liquide incolore (5 g) $n_D^{20} = 1,4204$.

Ce produit a été identifié au monoacétate de l'éthylène glycol par comparaison de son spectre infrarouge et de ses constantes physiques avec ceux d'un échantillon de référence.

CHAPITRE II

PEROXYDATION DU DIOXANNE-1,3
ET DU DIMETHYL-5,5 DIOXANNE-1,3

Les résultats obtenus lors de la peroxydation du dioxolanne-1,3 nous ont amené à envisager la peroxydation du *dioxanne-1,3*. Ce dernier a été préparé par condensation du propane diol-1,3 avec le paraformaldéhyde en milieu acide.

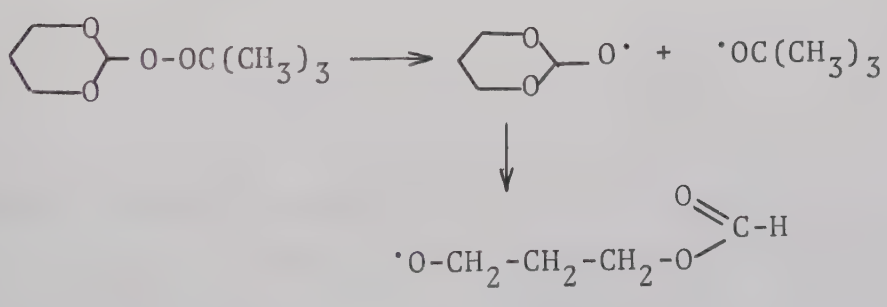
Dans ce cas, la chromatographie liquide-solide ne permet pas d'obtenir les peroxydes purs ; par contre, une fraction non peroxydique correspondant au monoformiate du propane diol est isolée.

Le mélange des peroxydes est étudié par résonance magnétique nucléaire. La composition de la fraction peroxydique peut ainsi être établie :

33 % de t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3
67 % de t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3

Le rendement global en peroxydes est de 45 %.

La décomposition du t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3, par rupture de la liaison peroxydique suivie d'une β-scission, peut expliquer la présence du monoformiate de propane diol-1,3.



En tenant compte du produit de décomposition, on peut évaluer la réactivité des sommets 2 et 4 du dioxanne-1,3 respectivement à 70 % et 30 %.

Les réactivités relatives des hydrogènes sont donc :

1 en position 4 ou 6
5 en position 2

La difficulté de séparation des peroxydes et, surtout, la complexité des spectres de R.M.N. nous ont amené à envisager la peroxydation du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 ; nous supprimons ainsi les couplages le long de la chaîne carbonée.

La peroxydation du *diméthyl-5,5 dioxanne-1,3* conduit avec un rendement de 35 % à deux peroxydes qui sont séparés par chromatographie sur alumine. La structure de ces peroxydes est établie par R.M.N. Un ester identifié au monoformiate du diméthyl-2,2 propane diol-1,3 est également isolé.

Le mélange des peroxydes est constitué par 70 % de t-butylperoxy-4 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 et 30 % de t-butyl-peroxy-2 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3.

En faisant intervenir l'ester de décomposition, la molécule réagit pour :

75 % en position 2
25 % en position 4 ou 6

d'où la réactivité comparée :

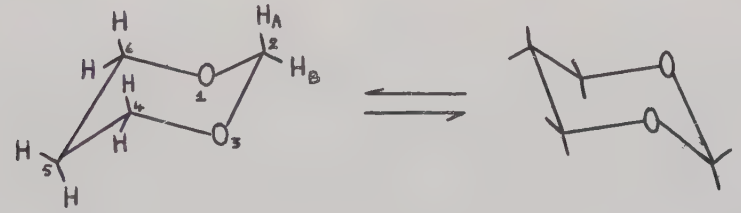
1 pour un hydrogène sur un carbone 4 ou 6
6 pour un hydrogène sur un carbone 2

Il en résulte que les réactivités observées pour les sommets 2 et 4 du dioxanne-1,3 et du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 sont tout à fait comparables.

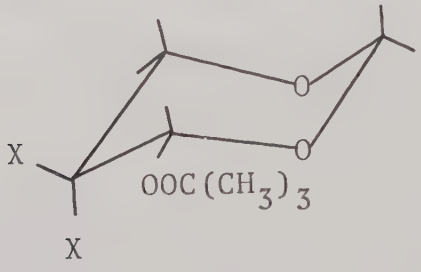
La résonance magnétique nucléaire nous a permis d'identifier les peroxydes, d'établir leur structure et d'élucider certains problèmes de conformation qui apparaissent avec les dioxannes substitués.

Les cycles dioxanniques sont dans la conformation chaise et il peut y avoir interconversion entre les 2 formes limites.

Par suite de la faible barrière de potentiel qui les sépare, ces deux formes sont en équilibre dynamique, avec passage très rapide d'une forme dans l'autre. Dans le cas du dioxanne-1,3 et du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3, les hydrogènes et les méthyles sont alternativement axiaux et équatoriaux ; ils sont ainsi rendus équivalents et les déplacements chimiques observés en résonance magnétique nucléaire sont les déplacements chimiques moyens.


H
H
H

Dans le t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3 nous observons un système AB avec $\delta\nu_{AB}$ = 26,3 Hz. Dans le cas du t-butylperoxy-4 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3, nous avons $\delta\nu_{AB}$ = 23 Hz. Ces valeurs correspondent donc à des conformères stables avec vraisemblablement le groupement t-butylperoxy en position équatoriale.

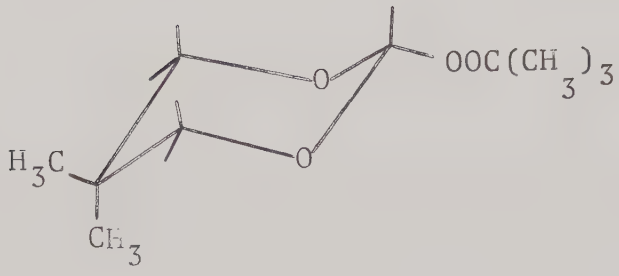


(X = H ou CH_3)

Dans le cas où les dioxannes sont substitués en position 2, nous n'observons plus ce système AB, et nous ne pouvons conclure sur la conformation du t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3. Mais pour les t-butylperoxy-2 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3, nous pouvons raisonner sur les déplacements chimiques des méthyles en position 5. En effet, il a été montré (50) que le déplacement chimique d'un CH_3 axial en position 5 était voisin de 1,10 ppm et celui d'un équatorial environ 0,70 ppm, dans des dioxannes substitués par des groupements alkyles.

Dans le t-butylperoxy-2 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3, les raies de résonance des méthyles sont observées à 0,73 et 1,12 ppm. Bien que l'introduction du groupement peroxy en position 2 puisse modifier le déplacement chimique des méthyles, ces valeurs sont très voisines de celles observées dans les dérivés substitués par des alkyles. On peut donc

penser qu'il y a un seul conformère avec vraisemblablement le groupement t-butylperoxy en position équatoriale.



PARTIE EXPERIMENTALE

I - DIOXANNE-1,3

1°) Préparation du dioxanne-1,3 (51)

Dans un ballon de Grignard muni d'un système d'agitation et d'une colonne à distiller, on chauffe à ébullition un mélange de 76 g de propane diol-1,3, 60 g de paraformaldéhyde et 0,1 g d'acide paratoluène sulfonique. Le dioxanne-1,3 distille au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'homoazéotrope avec l'eau.

Le mélange est ensuite extrait à l'éther de pétrole et, après lavage avec une solution saturée en NaCl, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium.

Après élimination du solvant, le dioxanne-1,3 est distillé. Rendement 75 %.

Eb = 106°C ; n_D^{20} = 1,4166 ;

Litt. (51) Eb = 106°C ; n_D^{20} = 1,4168 ; d_4^{20} = 1,030

R.M.N.	$-O-CH_2-O-$	$-O-CH_2-\overset{|}{C}-$	$-\overset{|}{C}-CH_2-\overset{|}{C}-$
	H (ae) équilibre	centre	centre
	4,70 ppm	3,80 ppm	1,70 ppm

2°) Peroxydation et séparation des produits

Un mélange de 44 g (1/2 mole) de dioxanne-1,3, 11 g (1/8 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle et 0,03 g de chlorure cuivreux est vivement agité pendant 7 heures à 70°C. Un dosage

montre alors que 85 % de l'hydroperoxyde initial ont disparu.

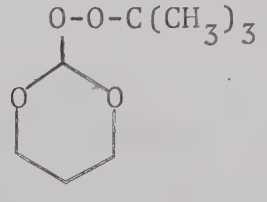
Après distillation sous vide des produits légers, nous obtenons 8 g de produit brut de peroxydation, dont 4 g sont solubles dans l'éther de pétrole, soit un rendement de 45 % en peroxydes.

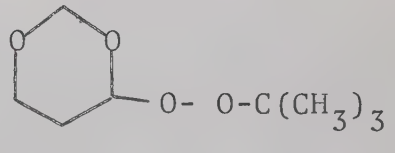
Le spectre infrarouge de la fraction soluble présente les bandes caractéristiques du groupement t-butyle, celui de la fraction insoluble des bandes -OH et C=O très intenses.

3°) Purification et identification

A - *Fraction peroxydique*

Par chromatographie sur silice ou sur alumine, aucune séparation de plusieurs produits n'est observée. Cependant, les résultats obtenus au cours de la peroxydation des dioxolannes peuvent laisser prévoir la présence de deux peroxydes différents.





t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3 t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3

Analyse : $C_8H_{16}O_4$, Calc. % : C 54,53 H 9,15
Tr. : 54,30 8,95

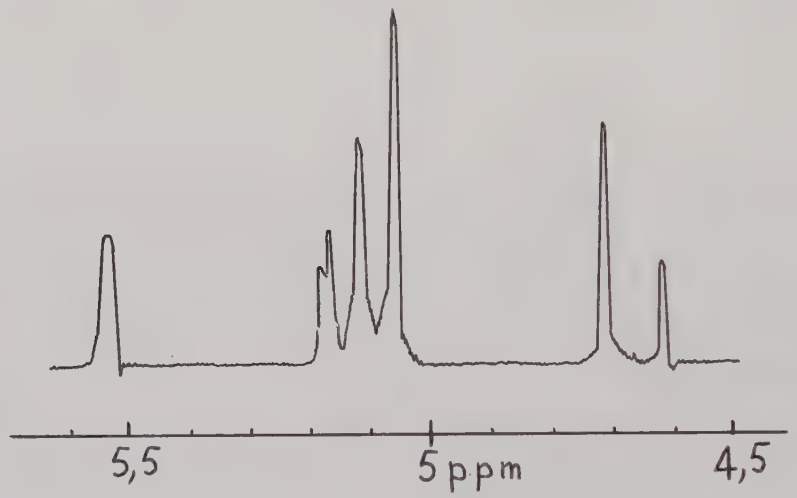
Le spectre R.M.N. de la fraction peroxydique présente :

- un ensemble de signaux entre 4,6 et 5,2 ppm (moins de 3 protons) où l'on distingue :

1) Un système AB : dû aux protons portés par le carbone 2 du t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3 ($\delta\nu_{AB}$ = 26,3 Hz , $|J_{AB}|$ = 6 Hz).

2) Un triplet centré à 5,1 ppm attribué au proton du carbone 4 dans le t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3.

- Un signal à 5,55 ppm attribué au proton porté par le carbone 2 dans le t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3. L'intégration de ce signal représente moins de 1 proton,



- Un singulet à 1,27 ppm dont l'intégration représente 9 protons. Ce signal est attribué au groupement t-butyle.

Le reste du spectre de R.M.N. est en accord avec un mélange des deux peroxydes.

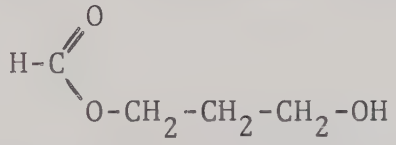
Le dosage par intégration conduit approximativement à :

33 % t-butylperoxy-2 dioxanne-1,3
67 % t-butylperoxy-4 dioxanne-1,3

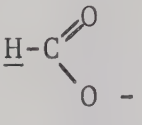
B - *Fraction non peroxydique*

Cette fraction est mise en solution dans le benzène et chromatographiée sur silice. Par élution avec un mélange 90 % benzène 10 % éther nous recueillons un liquide incolore $n_D^{20} = 1,4325$.

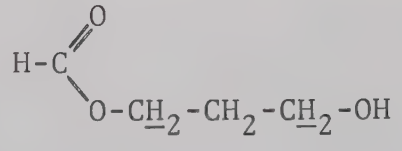
Le spectre infrarouge présente des bandes intenses dues aux fonctions -OH et C=O et un massif important vers 8,5 µ. Par analogie avec la peroxydation des autres acétals cycliques, nous supposons la présence du monoformiate de propane diol-1,3.



Le spectre de R.M.N. confirme cette hypothèse ; en effet, le spectre réalisé dans le benzène présente :

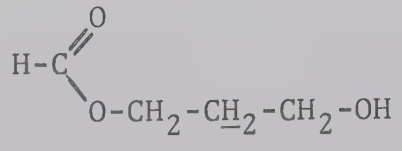
- 1 raie à 8,05 ppm (1 proton) due au formiate 

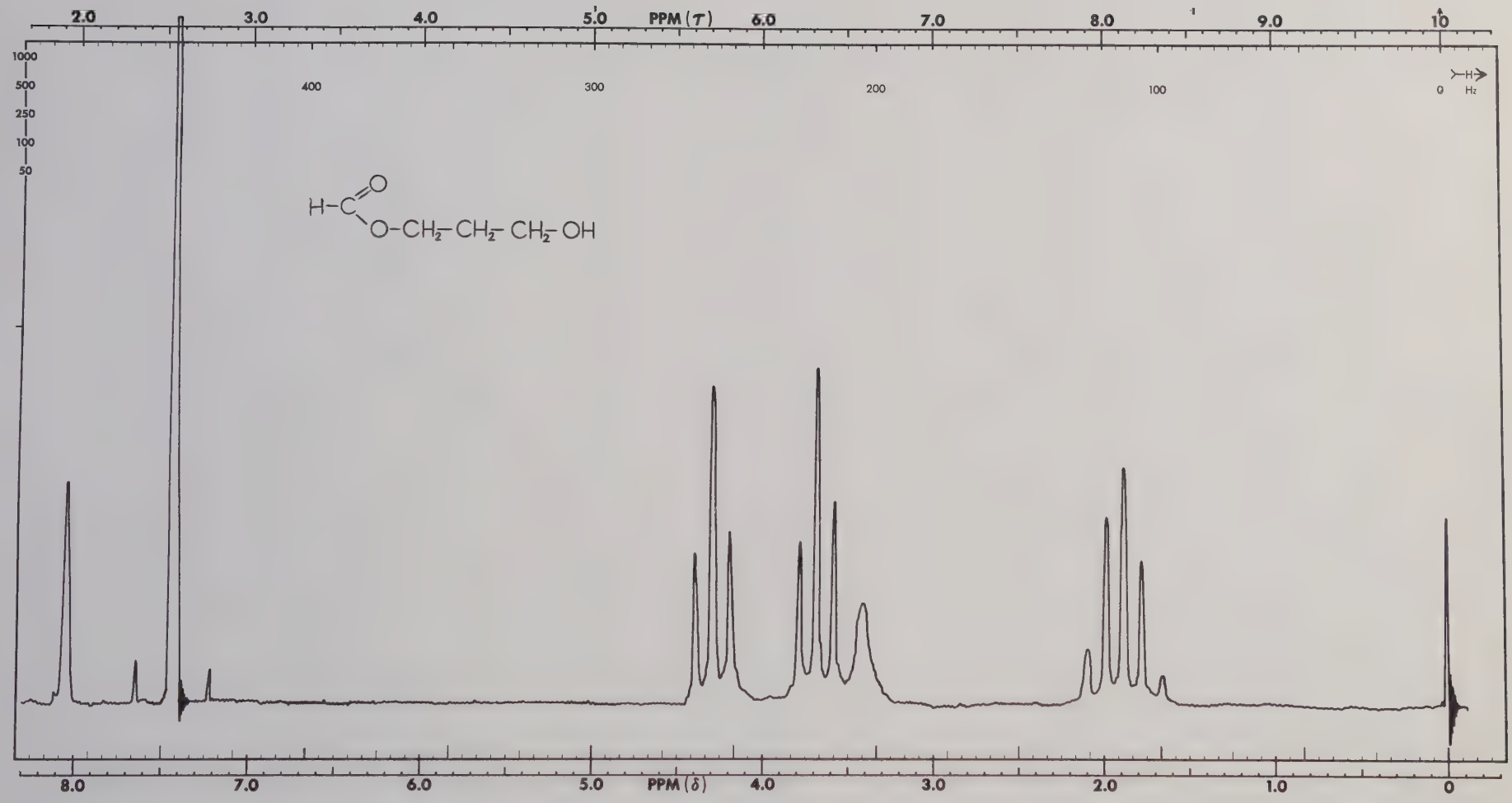
- 2 triplets centrés à 4,25 et 3,65 ppm, (constante de couplage identique: $|J| = 6$ Hz), représentant chacun 2 protons.



- 1 massif déplacé par dilution (1 proton) -O<u>H</u>

- 1 quintuplet (2 protons) centré à 1,85 ppm ($|J| = 6$ Hz)




2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
H-C
O
O-CH2-CH2-CH2-OH
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

II - DIMETHYL-5,5 DIOXANNE-1,3

1°) Préparation du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 (51)

On chauffe en agitant pendant 2 heures à 50°C, un mélange contenant 104 g de diméthyl-2,2 propane diol-1,3, 60 g de paraformaldéhyde, 100 g d'acide sulfurique et 240 g d'eau. Pendant la réaction, il se forme deux phases ; on recueille la phase organique par décantation, et la phase aqueuse est extraite à l'éther de pétrole. On neutralise par agitation avec une solution de Na_2CO_3 à 5 % ; on sèche sur sulfate de sodium et, après élimination du solvant, le produit est distillé. Rdt= 78%.

Eb = 125-126°C ; n_D^{20}= 1,4195

Litt. (51) = Eb = 126°C ; n_D^{20}= 1,4205 ; d_4^{20}= 0,953

R.M.N. :	$-O-CH_2-O-$	$-O-CH_2-C-$	$-CH_3$
	H(ae) équilibre		(ae équilibre)
	4,71 ppm	3,40 ppm (1 raie)	0,9 ppm

2°) Préparation des peroxydes

Un mélange de 58 g (1/2 mole) de diméthyl-5,5 dioxanne-1,3, 11 g (1/8 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle et 0,03g de chlorure cuivreux est maintenu à 70°C. Après 7 heures de réaction, 90 % de l'hydroperoxyde ont disparu.

3°) Séparation et purification des peroxydes

L'alcool t-butylique formé, l'excès de diméthyl dioxanne et l'hydroperoxyde résiduel sont distillés sous pression réduite. Nous obtenons 11 g de produit brut, dont

4 g sont solubles dans l'éther de pétrole soit un rendement de 35 % en peroxydes.

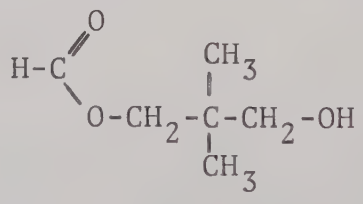
Fraction insoluble

Par spectroscopie infrarouge, nous constatons que celle-ci ne contient pas de peroxyde; par contre, nous notons la présence de fonctions -OH et $\geq C=O$ et un massif important vers 8,5 µ indique la présence d'une fonction ester.

Cette fraction est purifiée par chromatographie sur silice. En utilisant comme solvant un mélange de 80 % de benzène et 20 % d'éther, on recueille une huile incolore.

$$n_D^{20} = 1,4336$$

Il s'agit du monoformiate de diméthyl-2,2 propane diol-1,3, ce qui sera confirmé par résonance magnétique nucléaire.



Fraction soluble

Le spectre infrarouge de cette fraction présente les bandes du groupement t-butyle et celle de la liaison peroxydique.

Par chromatographie sur alumine désactivée à 10 %, les traces d'impuretés carbonylées et hydroxylées sont éliminées. De cette manière, on sépare deux produits peroxydiques.

- *Un produit A* : $n_D^{20} = 1,4255$

Analyse : $C_{10}H_{24}O_4$, Calc. % : C 58,80 H 9,87
Tr. : 58,70 9,85

- *Un produit B* : $n_D^{20} = 1,4270$

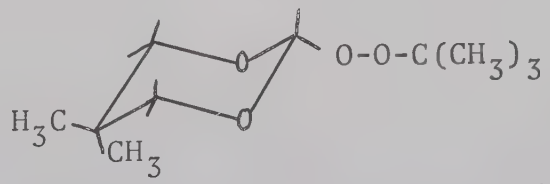
Analyse : $C_{10}H_{24}O_4$, Calc. % : C 58,80 H 9,87
Tr. : 58,66 9,83

4°) Etude par R.M.N. des produits obtenus

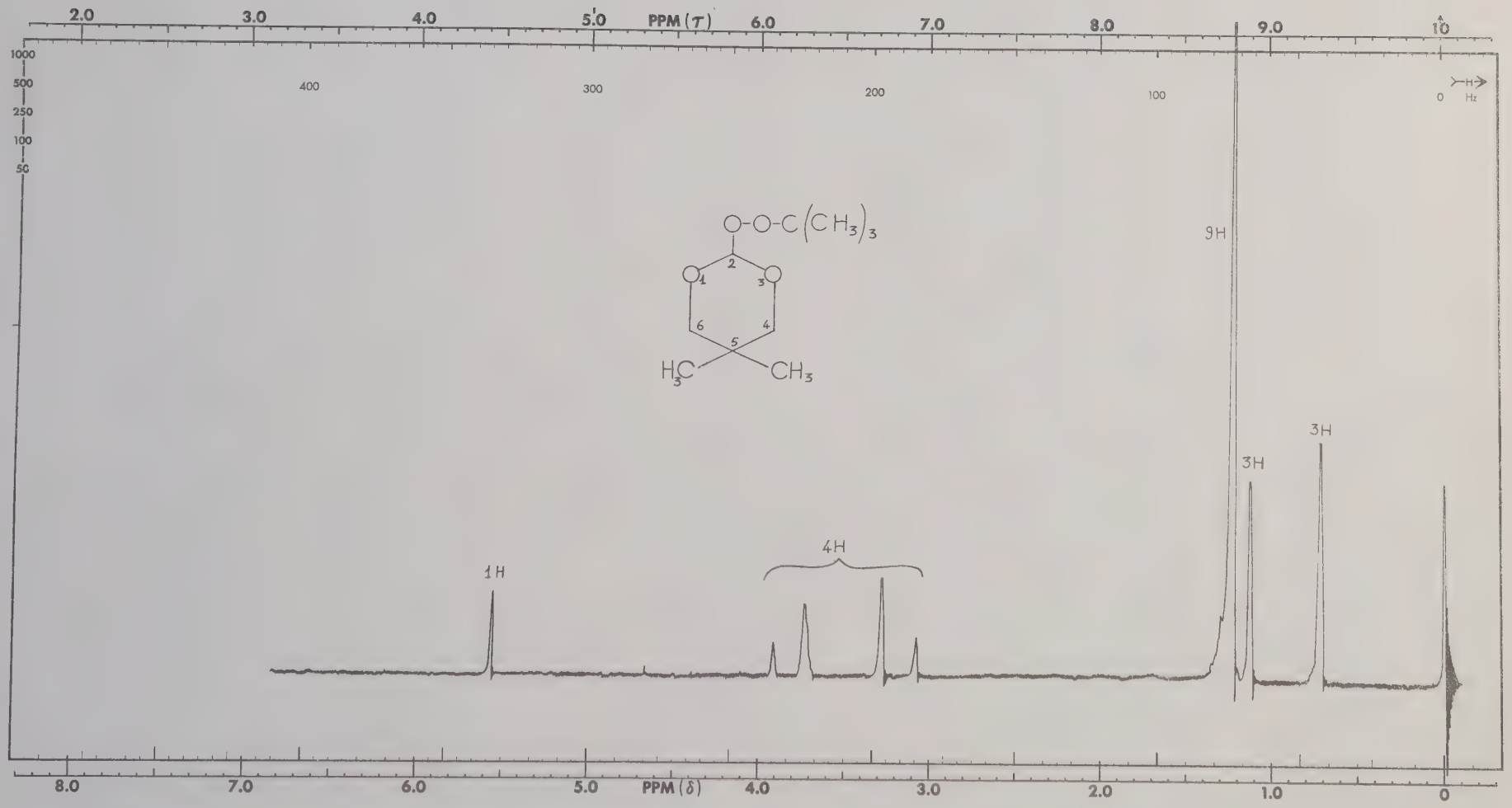
A - *Peroxyde A*

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du peroxyde A en solution dans le tétrachlorure de carbone présente les signaux suivants :

- un singulet à 1,25 ppm (9 protons) dû au groupe t-butyle
- deux singulets à 0,73 et 1,12 ppm (2 fois 3 protons) attribués aux deux méthyles en 5.
- un multiplet entre 3,1 et 3,9 ppm (4 protons) caractéristique d'un système AB ($|J_{AB}| = 11$ Hz ; $\delta\nu_{AB} = 34,6$ Hz).
- un singulet à 5,55 ppm (1 proton) correspondant à un proton porté par un carbone voisin de 3 oxygènes.



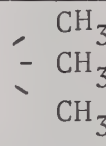
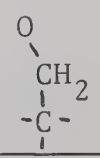
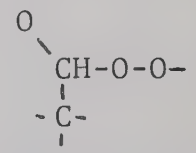
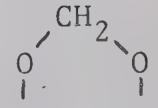
Cette molécule possède un plan de symétrie déterminé par les directions des liaisons C_2-H et C_2-OO. Les

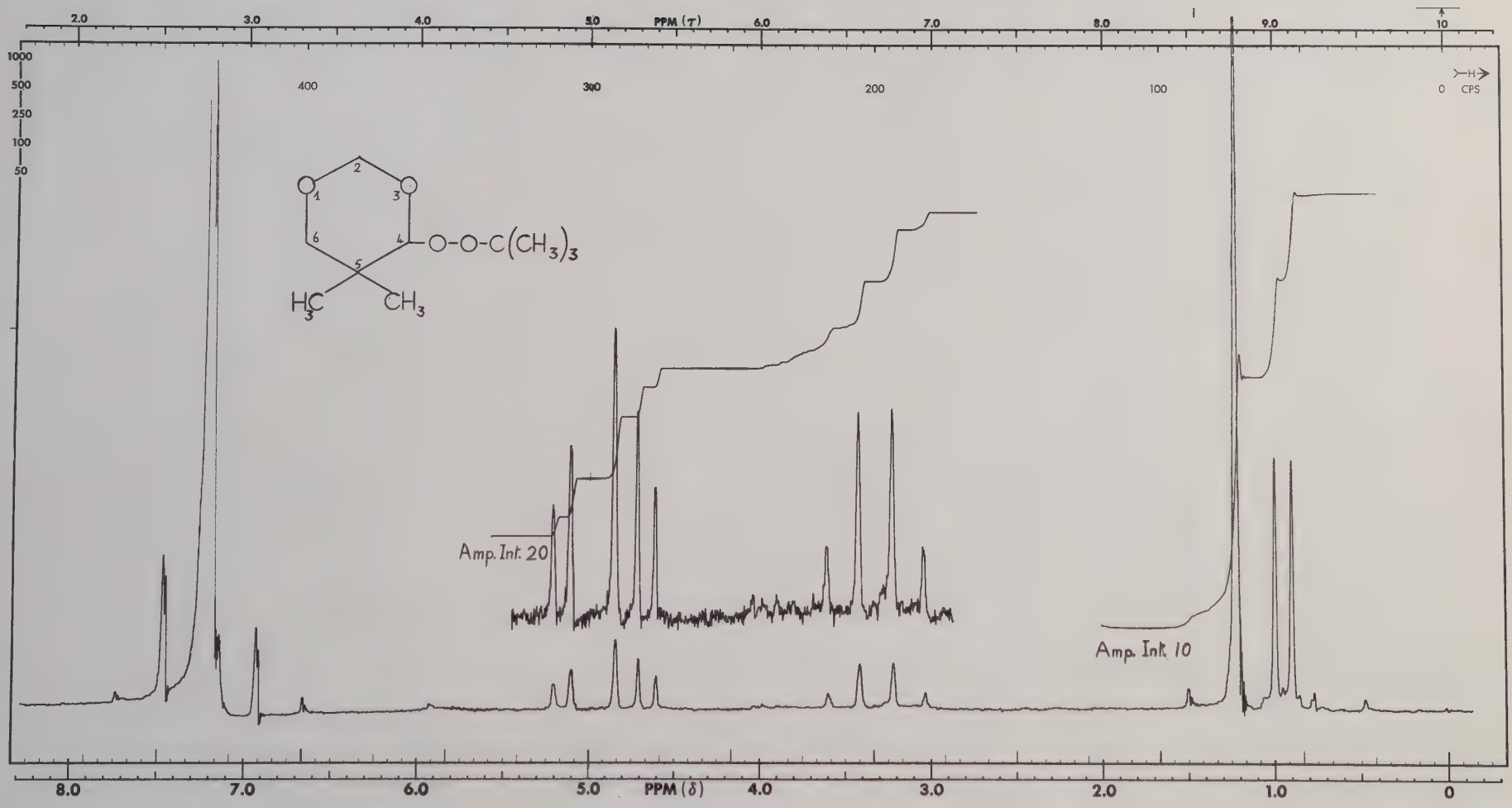

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 Hz
O-O-C(CH3)3
1
2
3
4
5
6
H3C
CH3
9H
3H
3H
4H
1H
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

deux méthylènes en position 4 et 6 sont équivalents et se manifestent par deux systèmes AB superposés. La constante de couplage de 11 Hz est égale à celle trouvée pour différents dioxannes-1,3.

B - *Peroxyde B*

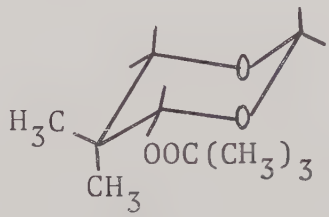
Le spectre R.M.N. de ce produit réalisé dans le tétrachlorure de carbone présente les signaux suivants :

Déplacement chimique	Multiplicité	Intégration	Attribution
0,87 ppm 1,18 ppm	1 raie 1 raie	3 protons 3 protons	$-CH_3$ équatorial $-CH_3$ axial
1,24 ppm	1 raie	9 protons	
de 3,15 à 3,67 ppm	4 raies système AB $\|J\|$= 6 Hz	2 protons	
4,7 ppm	1 raie	1 proton	
de 4,58 à 5,12 ppm	4 raies système AB $\|J\|$= 11 Hz	2 protons	


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
O-O-C(CH3)3
HC3
CH3
Amp. Int. 20
Amp. Int. 10
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Dans le tétrachlorure de carbone, le signal à 4,7 ppm est superposé à une raie du système AB. Ces raies sont séparées en utilisant le benzène comme solvant. Dans ce cas, seul le signal dû aux hydrogènes du t-butyle n'est pas déplacé.

Ce spectre correspond au t-butylperoxy-4 diméthyl-5,5 dioxanne-1,3.



Les deux systèmes AB sont dus aux méthylènes en position 2 et en position 6.

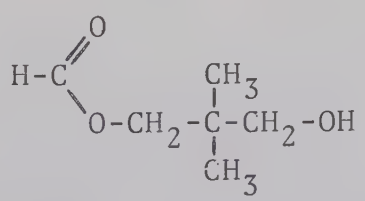
Les protons portés par le carbone 2 conduisent au système AB centré à 4,85 ppm avec $|J_{gem\ 2}|$ = 6 Hz et $\delta\nu_{AB}$=23 Hz

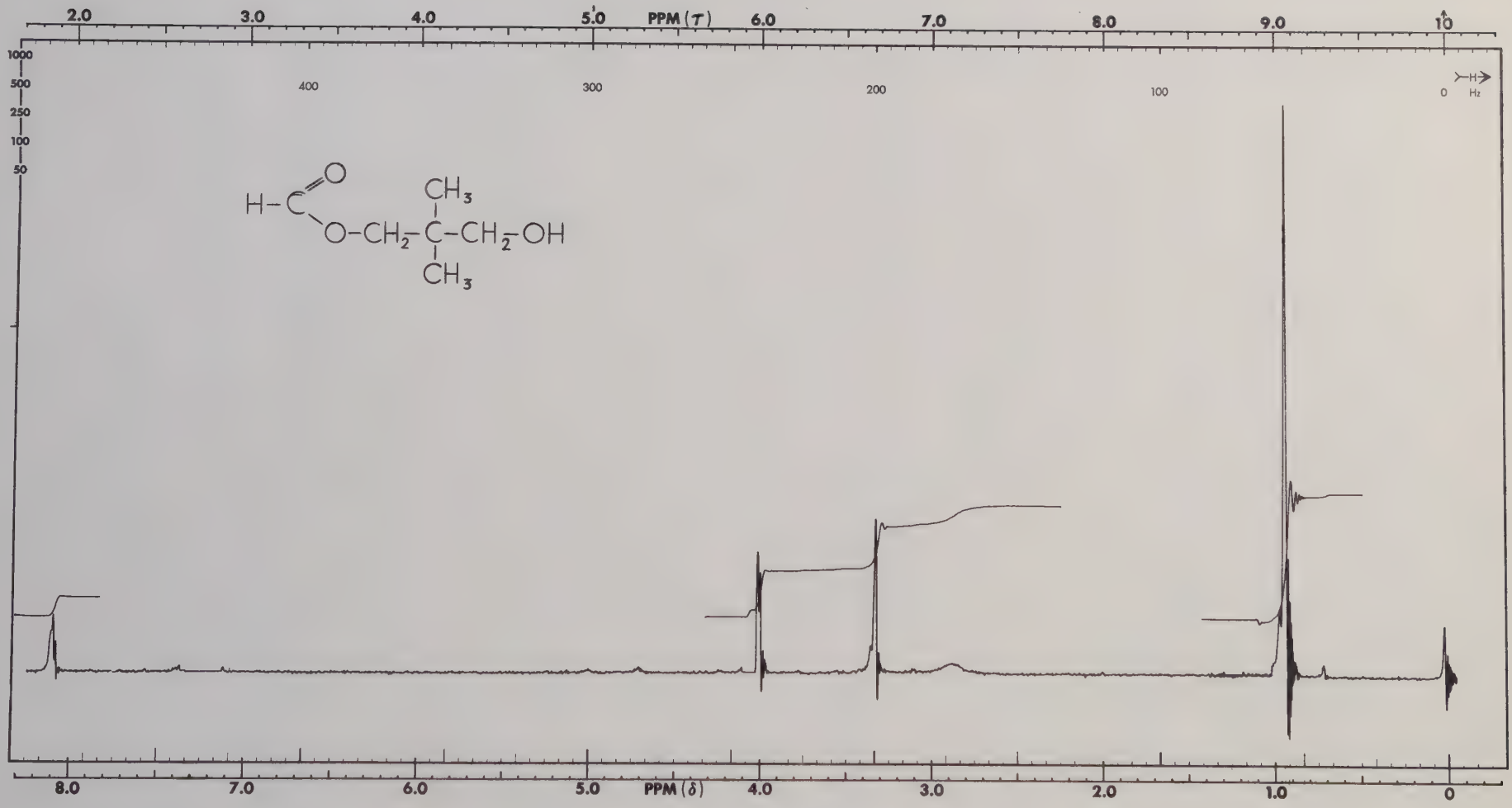
Le système AB centré à 3,40 ppm est dû aux protons portés par le carbone 6 avec $|J_{gem\ 6}|$ = 11 Hz et $\delta\nu_{AB}$= 16 Hz.

Les constantes de couplage de 6 Hz entre les protons géminés en 2 et 11 Hz entre les protons géminés en 6 sont en accord avec celles trouvées par différents auteurs dans divers dioxannes-1,3 substitués en 4,5 ou 6 (50).

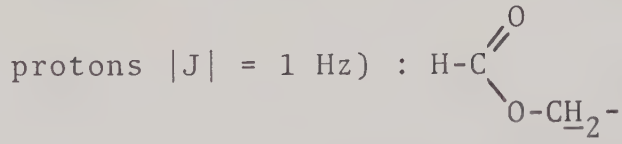
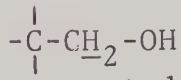
C - *Fraction insoluble*

Le spectre réalisé dans le benzène permet de confirmer que cette fraction est constituée par le monoformiate du diméthyl-2,2 propane diol-1,3.

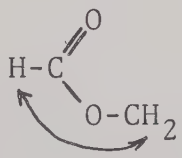



2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
H-C
O
O-CH2-C-CH2-OH
CH3
CH3
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

Nous observons en effet :

- un triplet à 8,1 ppm (1 proton, |J|= 1 Hz) dû au proton formiate.
- un doublet à 4 ppm (2 protons |J| = 1 Hz) : 
- un signal large (1 proton), déplacé par dilution, attribué au proton de la fonction alcool.
- un singulet à 3,3 ppm (2 protons) : 
- un singulet à 0,93 ppm (6 protons) provenant des deux méthyles.

Nous remarquons qu'il y a un couplage à distance entre le proton formiate et les deux protons du CH_2 voisin (J_4 = 1 Hz).



1 Hz

En résumé, nous avons envisagé la peroxydation des acétals cycliques : le dioxolanne-1,3, le méthyl-2 dioxolanne-1,3, le dioxanne-1,3 et le diméthyl-5,5 dioxanne-1,3. Nous isolons dans tous les cas une fraction peroxydique composée de deux familles de peroxydes. La résonance magnétique nucléaire a permis d'identifier les peroxydes. Nous avons ainsi montré que l'élimination de l'atome d'hydrogène avait lieu sur le carbone entre les oxygènes et en α de ces derniers, conduisant ainsi aux deux peroxydes mixtes correspondants.

A côté de la fraction peroxydique, nous avons isolé des monoesters de diols en quantités assez importantes. Ces esters proviennent d'une homolyse de la liaison O-O dans le peroxyde résultant d'une attaque en 2. Le radical hétérocyclique ainsi formé subit très facilement une β-scission qui conduit à un radical non cyclique et, finalement, au monoester du diol.

La formation de ce dernier peut être limitée en abaissant le plus possible la température du milieu réactionnel.

Nous avons observé une réactivité plus grande sur le carbone 2 que sur le carbone 4 ou 6.

D'autre part, nous avons observé un pourcentage d'attaque supérieur en position 2, lorsque l'on passe du dioxolanne-1,3 au méthyl-2 dioxolanne-1,3. L'hydrogène tertiaire du méthyl-2 dioxolanne-1,3 est environ 10 fois plus réactif qu'un hydrogène secondaire en position 2 dans le dioxolanne-1,3.

Les réactivités du dioxanne-1,3 et du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 sont comparables. Le rapport des réactivités entre les positions 4 et 2 est, dans les deux cas, voisin de 1/5.

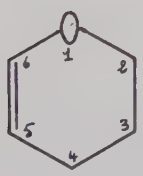
TROISIEME PARTIE

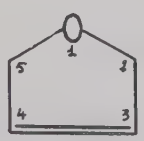
PEROXYDATION D'HETEROCYCLES INSATURES

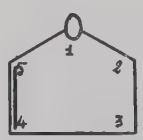
Les atomes d'hydrogène portés par un carbone en α d'une double liaison sont labiles et l'action des hydroperoxydes sur les oléfines en présence de sels métalliques conduit à des peroxydes mixtes avec d'excellents rendements (52). Le radical formé par arrachement d'un hydrogène peut s'écrire :

La réaction de couplage peut donc conduire à deux peroxydes isomères. La quantité de chacun d'eux est fonction des effets électroniques des substituants dans le substrat, ainsi que des effets électroniques et stériques intervenant lors de la réaction de couplage avec le radical t-butylperoxy.

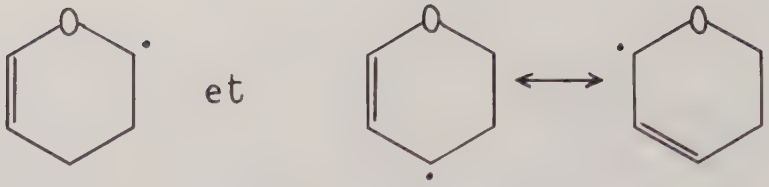
Après avoir étudié la peroxydation des éthers et des acétals cycliques, nous avons envisagé la réactivité des composés hétérocycliques oxygénés possédant une double liaison : c'est le cas du dihydro-2,3 4H pyranne, du dihydro-2,5 furanne et du dihydro-2,3 furanne.



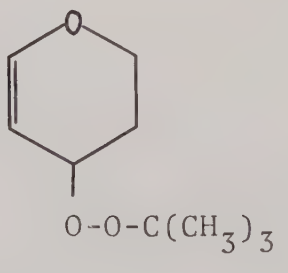




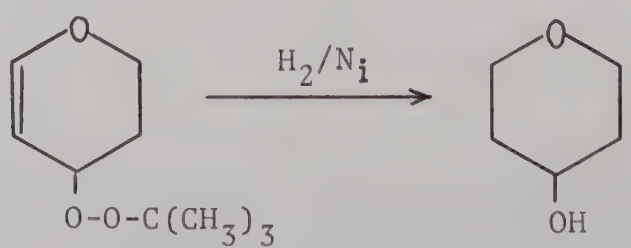
Pour le *dihydro-2,3, 4H pyranne*, nous pouvons envisager la formation de plusieurs peroxydes résultant des deux radicaux possibles par élimination d'un atome d'hydrogène en α de l'hétéroatome ou de la double liaison.



En fait, nous observons la formation d'un seul peroxyde (Rdt = 45 %) : le t-butylperoxy-4 dihydro-2,3 4H pyranne.

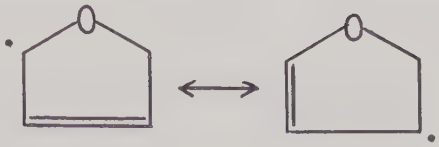


La structure de ce peroxyde a été déterminée par résonance magnétique nucléaire. Malgré un spectre très complexe, les déplacements chimiques et l'intégration des signaux confirment la structure du peroxyde. L'hydrogénation catalytique à la pression atmosphérique conduit à l'hydroxy-4 tétrahydropyranne.

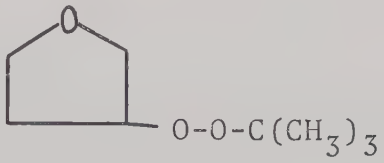


Dans le cas du *dihydro-2,5 furanne*, on peut

envisager la formation de deux peroxydes à partir du radical allylique formé.



Nous observons la formation d'un seul peroxyde avec un rendement de 50 %. Ce peroxyde est moins stable que celui obtenu précédemment. La structure a été établie par R.M.N. Le spectre est très complexe du fait que nous avons un système à 5 spins. Cependant, seule la structure du t-butylperoxy-3 dihydro-2,3 furanne est compatible avec le spectre observé.



D'autre part, la réaction de peroxydation appliquée au *dihydro-2,3 furanne* conduit à un seul peroxyde, le t-butyl-peroxy-3 dihydro-2,3 furanne. Le radical intermédiaire formé à partir du substrat est identique à celui obtenu à partir du dihydro-2,5 furanne.

En conclusion, la peroxydation du dihydro-2,3 4H pyranne montre que seules les positions en α de la double liaison sont réactives ; en effet, nous n'observons pas le peroxyde correspondant à une fixation du groupe t-butyl-peroxy en α de l'hétéroatome. Les hydrogènes portés par un

carbone voisin d'une double liaison sont donc rendus plus labiles que ceux portés par un carbone voisin de l'hétéroatome.

Le système allylique formé par arrachement de l'hydrogène peut réagir selon deux formules mésomères. Nous avons observé dans le cas des dihydro-2,3 et 2,5 furannes que la peroxydation avait toujours lieu sur la position la plus éloignée de l'hétéroatome. Ceci peut être dû à la plus grande stabilité du radical correspondant, à cause des effets électroniques de l'oxygène. Ces effets électroniques peuvent aussi faire intervenir une répulsion à l'approche du radical peroxy ; ainsi, l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de couplage pourrait rendre celle-ci univoque.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - DIHYDRO-2,3 4H PYRANNE

1°) Peroxydation et séparation des produits

Un mélange de 84 g de dihydropyranne (1 mole), 22,5 g d'hydroperoxyde de t-butyle (0,25 mole) et 0,05 g de chlorure cuivreux est maintenu à 60°C. Après huit heures de réaction, l'hydroperoxyde a disparu à 85 %.

Les produits légers sont distillés sous pression réduite ; nous obtenons 14 g de produit brut.

Par chromatographie sur alumine de 7 g de produit brut, nous obtenons 4 g d'une fraction peroxydique (Rdt= 45%) n_D^{20}= 1,4501 .

Analyse : $C_9H_{16}O_3$,	Calc. % :	C 72,76	H 9,36
	Tr. :	71,95	9,24

Le spectre infrarouge de ce peroxyde, outre les bandes du groupement t-butylperoxy présente une bande à 6,1µ due à une double liaison.

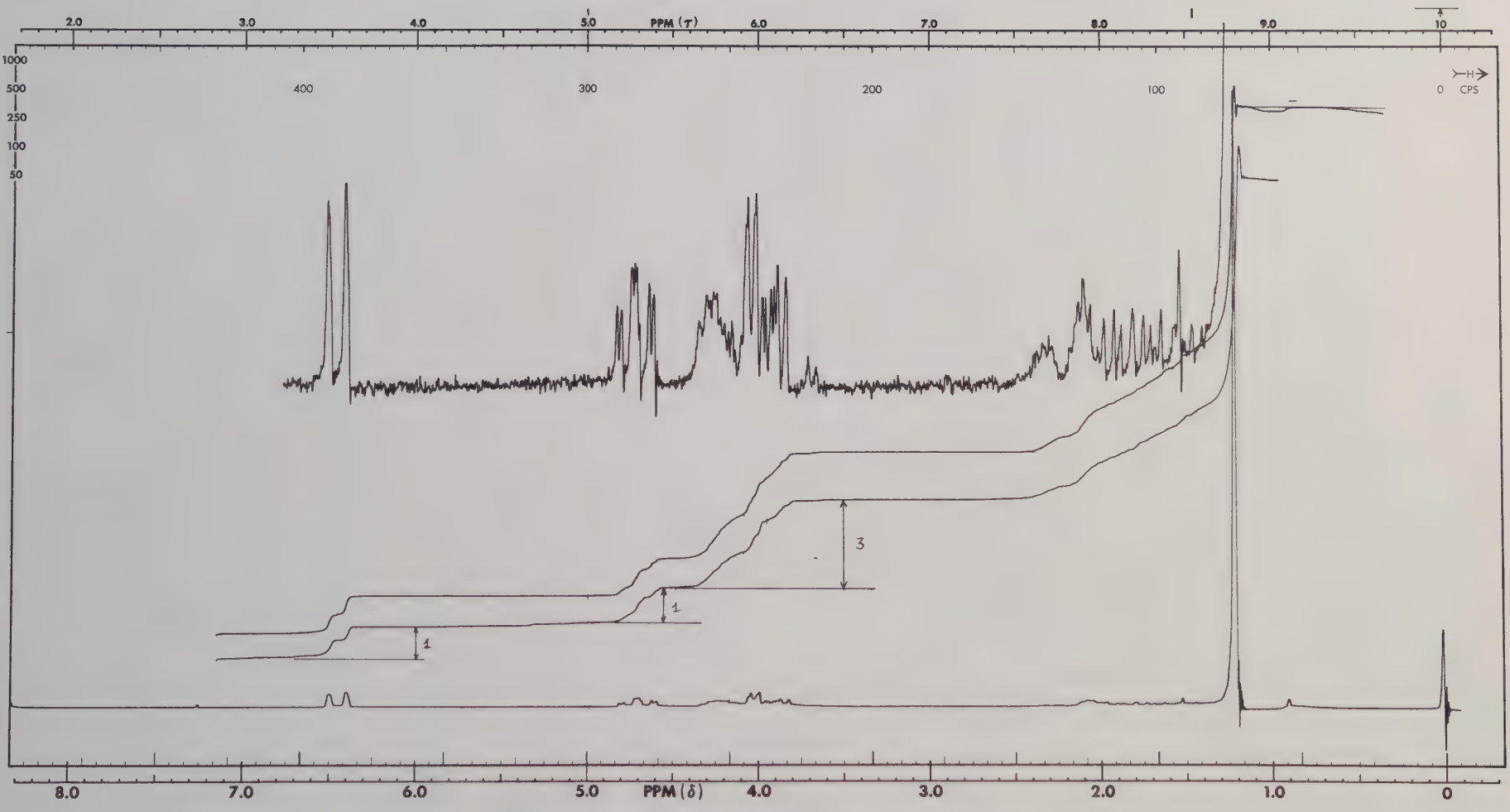
Les produits non peroxydiques de la réaction n'ont pas été étudiés.

2°) Structure du peroxyde

a) Etude par R.M.N.

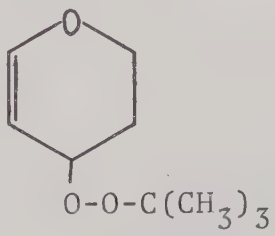
Le spectre présente les signaux suivants :

- 1 doublet centré à 6,55 ppm (1 proton, $|J|$= 6 Hz)


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0 CPS
3
1
1
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

- 1 massif constitué de 8 raies (1 proton) entre 4,6 et 4,8 ppm
- 1 massif entre 3,8 et 4,3 ppm (3 protons portés par les carbones 2 et 4)
- 1 massif entre 1,6 et 2,4 ppm (2 protons portés par le carbone 3)
- 1 raie à 1,23 ppm (9 protons) due au t-butyle.

Ce spectre est en accord avec la structure du t-butylperoxy-4 dihydro-2,3 4H pyranne.



Le doublet à 6,55 ppm est attribué au proton porté par le carbone 6. La constante de couplage de 6 Hz entre les 2 protons éthyléniques est la même qu'entre les protons éthyléniques du dihydropyranne non substitué.

Le massif de 8 raies est dû aux protons en 5 et nous retrouvons la constante de couplage de 6 Hz. Mais la complexité de ce signal n'est pas expliquée.

b) Hydrogénation catalytique

- Synthèse de l'hydroxy-4 tétrahydropyranne

Cet alcool a été préparé par action du paraformaldéhyde sur le butène-1 ol-4 en milieu sulfurique (53).

Eb_{20} = 92° ; n_D^{20} = 1,4607

Litt.: Eb_{25} = 97° ; n_D^{20} = 1,4612

b) Hydrogénation du peroxyde

4 g (0,023 mole) de peroxyde dans 50 cm^3 d'alcool éthylique absolu sont hydrogénés sous pression atmosphérique en présence de nickel de Raney. Au bout de 3 heures, la quantité théorique d'hydrogène est absorbée. Après filtration, l'alcool éthylique et l'alcool t-butylique sont distillés sous pression réduite. Le résidu (environ 2 g) est identifié à l'hydroxy-4 tétrahydropyranne par chromatographie en phase vapeur sur colonne de carbowax en le comparant à un échantillon de référence.

II - DIHYDRO-2,5 FURANNE

1°) Peroxydation et séparation des produits

Un mélange de 35 g (1/2 mole) de dihydrofuranne, 11 g d'hydroperoxyde (1/8 mole) et 0,025g de chlorure cuivreux est maintenu à 40°. Après 8 heures, l'hydroperoxyde a disparu à 90 %. Après élimination des produits légers on obtient 7,5 g de produit brut.

La chromatographie sur alumine permet d'isoler une fraction peroxydique de 4,5 g (Rdt = 50 %).

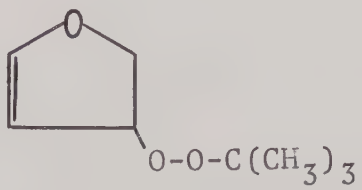
$$n_D^{20} = 1,4434$$

Analyse : $C_8H_{14}O_3$, Calc. % : C 60,74 H 8,92
Tr. : 60,12 8,77

Le spectre infrarouge indique la présence d'un groupe t-butyle et d'une double liaison (bande à 6,1 µ). Nous n'avons pas étudié les produits non peroxydiques de la réaction.

2°) Structure du peroxyde

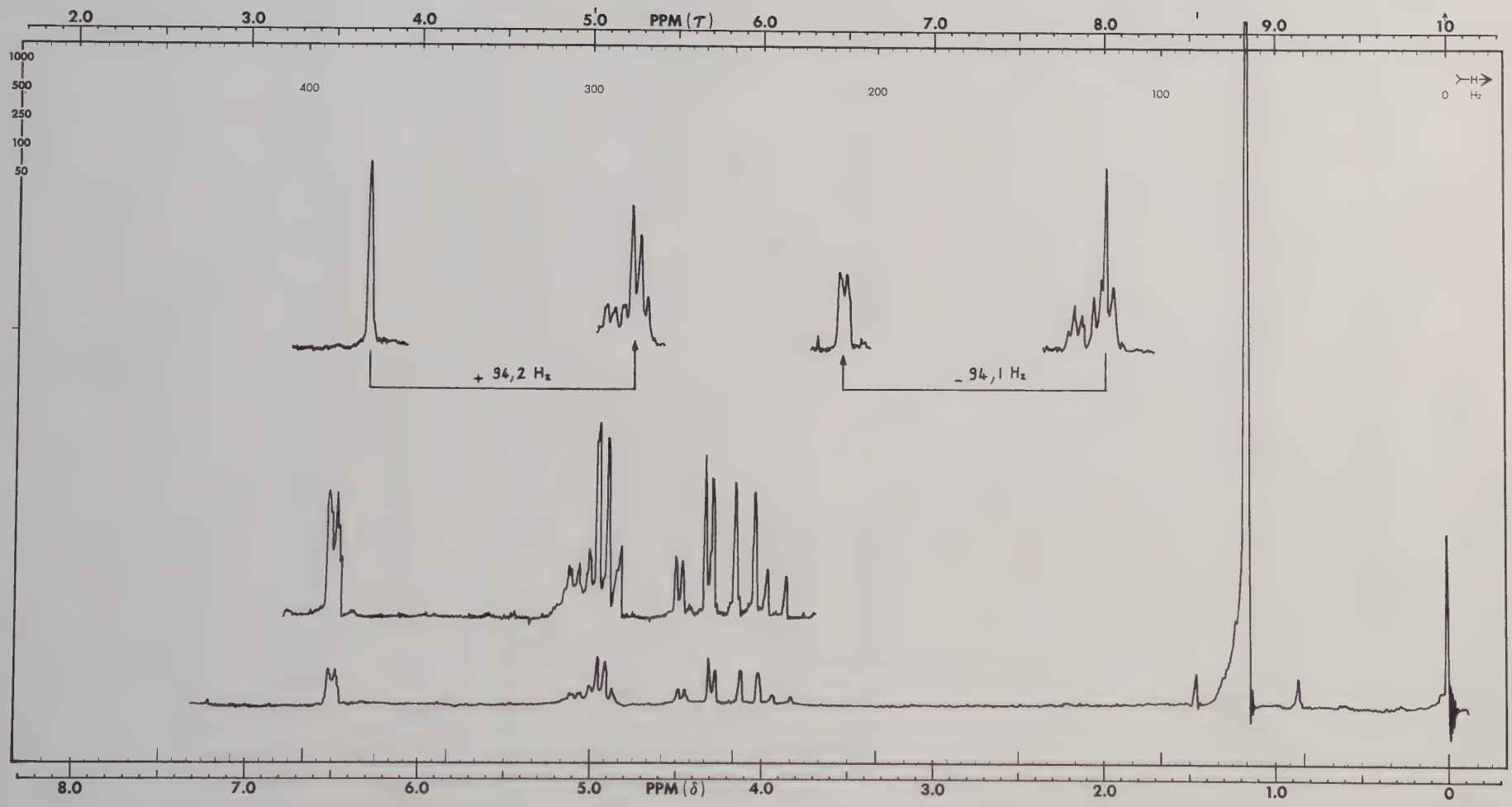
Le spectre de R.M.N. est complexe, cependant les signaux observés et leur déplacement chimique sont compatibles avec la structure du t-butylperoxy-3 dihydro-2,3 furanne.



Nous observons dans le spectre :

- 1 doublet à 6,55 ppm (J = 2 Hz) dû au proton oléfinique sur le carbone 5,en α de l'oxygène.
- 1 massif entre 4,8 et 5,2 ppm (2 protons) où l'on remarque un doublet (J = 2 Hz) attribué au proton oléfinique du carbone 4 . Le reste du massif est attribué au proton du carbone 3.
- un ensemble de 8 raies (2 protons) entre 3,9 et 4,6 ppm où l'on retrouve 4 fois un espacement de 11 Hz. Ces raies sont dues aux deux protons non équivalents du carbone 2.
- 1 raie à 1,2 ppm (9 protons) provenant du groupement t-butyle.

Le couplage entre les deux protons oléfiniques a été montré par découplage de spin.


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
+ 94,2 Hz
- 94,1 Hz
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

III - DIHYDRO-2,3 FURANNE

Le dihydro-2,5 furanne est isomérisé en dihydro-2,3 furanne par action d'une solution de potasse dans le t-butanol à 170° (54).

Eb = 57° ; n_D^{20} = 1,4258

Litt. Eb = 55° ; n_D^{18} = 1,4260

La peroxydation est ensuite réalisée dans les conditions habituelles et l'on obtient, après chromatographie sur alumine, un peroxyde avec un rendement de l'ordre de 45 %.

Ce peroxyde est identifié au t-butylperoxy-3 dihydro-2,3 furanne par son indice de réfraction (n_D^{20} = 1,4437), son spectre infrarouge et son spectre R.M.N.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons étudié la réactivité d'un certain nombre d'hétérocycles oxygénés vis à vis des radicaux t-butoxy et t-butylperoxy obtenus lors de la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle par le chlorure cuivreux.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène par le radical t-butoxy a lieu sur un carbone en α de l'oxygène dans le cas des hétérocycles saturés. Lorsqu'il y a compétition entre une double liaison et un atome d'oxygène, l'arrachement d'hydrogène se produit uniquement en α de la double liaison.

La position du groupement t-butylperoxy sur l'hétérocycle, dans les peroxydes obtenus, est déterminée par résonance magnétique nucléaire ou par étude des alcools obtenus après réduction des peroxydes. Cette dernière technique n'a pas toujours été très satisfaisante en raison d'une décomposition importante des peroxydes au cours de leur hydrogénation.

L'instabilité des peroxydes permet d'expliquer les quantités non négligeables de produits secondaires obtenus au cours des réactions de peroxydation. Ils sont isolés par chromatographie en phase liquide ; ce sont des alcools et des lactones dans le cas du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne, des monoesters de diols dans le cas des acétals cycliques.

A partir des hétérocycles monooxygénés, nous obtenons un seul type de peroxydes résultant d'un arrachement d'hydrogène en α de l'hétéroatome. Leur structure a été établie par spectrométrie de masse. Cette technique permet également de préciser les deux scissions primaires principales dans les peroxydes dissymétriques ; au cours de celles-ci,il y a formation d'un radical peroxy et d'un ion.

Dans le cas des hétérocycles dioxygénés-1,3, nous observons deux familles de peroxydes correspondant à une attaque sur une liaison carbone hydrogène en α d'un oxygène ou entre les deux oxygènes. Dans tous les cas, cette dernière est très nettement prépondérante. Les quantités respectives de chacun des peroxydes et des produits secondaires nous ont permis de comparer les réactivités des différents sommets de la molécule.

Nous avons enfin envisagé la peroxydation de certains hétérocycles oxygénés insaturés. La réaction conduit à un seul type de peroxydes, l'arrachement d'hydrogène ayant lieu préférentiellement sur un carbone en α de la double liaison. Le radical allylique réagit uniquement sous une forme limite, le groupe peroxy se fixant sur la position la plus éloignée de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. BAEYER et V. VILLIGER, Ber., 1900, 33, 3387.

(2) A. RIECHE et W. BRUMSHAGEN, Ber., 1928, 61, 951.

(3) E.J. HARRIS, Proc. Roy. Soc., 1939, A 173, 126.

(4) N.A. MILAS et D.M. SURGENOR, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 205.

(5) a - A. RIECHE et F. HITZ, Ber., 1929, 62, 218.

b - A. RIECHE et F. HITZ, Ber., 1929, 62, 2468.

(6) W. BOCKMULLER et L. PLEUFFER, Ann. Chem., 1939, 537, 178.

(7) A.G. DAVIES, R.V. FOSTER et A.M. WHITE, J. Chem. Soc., 1954, 2200.

(8) A. RIECHE, E. SCHMITZ et E. BEYER, Ber., 1958, 91, 1942.

(9) J. RIGAUDY et G. IZORET, C.R. 1953, 236, 2087.

(10) N.A. MILAS, R.L. PEELER et O.L. MAGELI, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2322.

(11) R. CRIEGEE, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Thieme, Stuttgart, 1952, 8, 23.

(12) F. HABER et P. WEISS, Proc. Roy. Soc., 1939, A 147, 233.

(13) M.S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG et B. BISCHOF, J. org. Chem., 1952, 17, 207.

(14) M.S. KHARASCH et A. FONO, J. org. Chem., 1959, 24, 72.

(15) a - M.S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1950, 15, 753.

b - M.S. KHARASCH, P. PAUSON et W. NUDENBERG, J. org. Chem., 1953, 18, 322.

c - W. TREIBS et G. PELLMANN, Ber. 1954, 87, 1201.

(16) G.H. WILLIAMS, Advances in free radical chemistry, vol. I, Academic Press, London, 1965, p. 77.

(17) J.A. BIGOT, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1961, 80, 825.

(18) J.K. KOCHI, Tetrahedron, 1962, 18, 483.

(19) H.C. MAC BAY, O. TUCKER et P.T. GROVES, J. org. Chem., 1959, 24, 236.

(20) D.H. WHEELER, Oil and Soap, 1932, 9, 89.

(21) G.S. FUCHER et L.A. GOLDBLATT, Ind. Engng. Chem., 1951, 43, 671.

(22) H.A. ORY, Anal. Chem., 1960, 32, 509.

(23) A. RIECHE, Alkylperoxide und Ozonide, Steinkopff, Dresden, 1931.

(24) G.A. RUSSEL, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 5011.

(25) L. HORNES et W. JURGELEIT, Annalen., 1955, 591, 138.

(26) J.N. SHELTON et J.N. HENDERSON, J. org. Chem., 1961, 26, 2185.

(27) R. LALANDE et C. FILLIATRE, Bull. Soc. chim., 1962, 792.

(28) R.J. GRITTER, The chemistry of the other linkage p. 425, Pataï Interscience.

(29) G. SOSNOWSKY, Tetrahedron, 1965, 21, 871.

(30) T.J. WALLACE et R.J. GRITTER, J. org. Chem., 1962, 27, 3067.

(31) A. ROBERTSON, Nature, 1948, 162, 153 ; I.C.I., B.P.608, 539.

(32) H. REIN et R. CRIEGEE, Angew. Chem., 1950, 62, 120.

(33) B. HELFERICH et G. SPARMBERG, Ber. 1931, 64, 104.

(34) R. PAUL, C.R. 1942, 215, 303 ; R. PAUL et S. TCHELITCHEFF, Bull. Soc. chim., 1948, 15, 197.

(35) C.D. HURD et W.H. SAUNDERS, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5324.

(36) R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1934, 5 I, 976.

(37) Org. Synth., 27, 43.

(38) L.E. SCHNIEPP et H.H. GELLER, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1646.

(39) I. ROSENTHAL et D. ELAD, J. org. Chem., 1968, 33, 805.

(40) I. ROSENTHAL, Tetrahedron Letters, 1968, 41, 4339.

(41) G. BOURGEOIS, Thèse de Dr. ès-sciences Physiques, Bordeaux, 1968.

(42) C.L. ALDRIDGE, J.B. ZACHRY et E.A. HUNTER, J.amer. chem. Soc., 1962, 27, 47.

(43) L.P. KUHN et C. WELLMANN, J. org. Chem., 1957, 22, 774.

(44) A. RIECHE, E. SCHMITZ et E. BEYER, Chem. Ber., 1958, 91, 1935.

(45) L.A. CORT et R.G. PEARSON, J. chem. Soc., 1960, 1682.

(46) E.S. HUYSER et Z. GARCIA, J. org. Chem., 1962, 27, 2716.

(47) C. BERGLUND et S.O. LAWESSON, Ark. Kemi., 1963, 20, 233.

(48) R. LALANDE, B. MAILLARD et M. CAZAUX, Tetrahedron Letters, 1969, 9 , 745.

(49) T.A. CRABB et R.C. COOKSON, Tetrahedron Letters, 1964, 679.

(50) J. DELMAU, Revue de l'I.F.P. , 1965, 1, 95-157.

(51) F. AFTALION, D. LUMBROSO, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, Bull. Soc. chim., 1965, 7, 1973.

(52) Voir références 26 et 27

(53) M.I. FARBEROV, E.P. TEPENITSYNA et N.K. SHEMYAKINA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1954, 99, 793-6.
Zhur. Obschei Khim., 1955, 25, 133-6.

(54) R. PAUL, M. FLUCHAIRE et G. COLLARDEAU, Bull. Soc. chim., 1950, 17, 668.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	I
PLAN	
GENERALITES SUR LES PEROXYDES	III
I - Méthodes de synthèse	1
A - Méthodes classiques	1
B - Synthèse des peroxydes par décomposition d'un hydroperoxyde par les ions métalliques	4
II - Stabilité des peroxydes	9
TECHNIQUES ET METHODES GENERALES	17
I - Techniques générales	17
II - Méthodes générales	19
PREMIERE PARTIE : Peroxydation d'hétérocycles mono-oxygénés et du trioxanne	25
CHAPITRE I : Peroxydation du tetrahydrofuranne et du tetrahydropyranne	33
I - Tetrahydrofuranne	37
A - Peroxydation	37
B - Etude quantitative	40
C - Structure du peroxyde	41
II - Tetrahydropyranne	47
A - Peroxydation	47
B - Etude quantitative	49
C - Structure du peroxyde	51

CHAPITRE II : Peroxydation du trioxanne 57

CHAPITRE III : Etude des peroxydes en spectrométrie de masse 65

CONCLUSIONS 69

DEUXIEME PARTIE : Peroxydation des hétérocycles dioxygénés-1,3 73

CHAPITRE I : Peroxydation du dioxolanne-1,3 et du méthyl-2 dioxolanne-1,3 79

I - Dioxolanne-1,3 83

1°) Préparation des peroxydes 83

2°) Séparation et purification 83

3°) Caractérisation des produits par R.M.N. 85

4°) Dosage des peroxydes 91

II - Méthyl-2 dioxolanne-1,3

1°) Préparation du méthyl-2 dioxolanne-1,3 92

2°) Peroxydation et séparation des produits 93

3°) Purification et identification 93

CHAPITRE II : Peroxydation du dioxanne-1,3 et du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 101

I - Dioxanne-1,3 106

1°) Préparation du dioxanne-1,3 106

2°) Peroxydation et séparation des produits 106

3°) Purification et identification 107

II - Diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 111

1°) Préparation du diméthyl-5,5 dioxanne-1,3 111

2°) Préparation des peroxydes 111

3°) Séparation et purification des peroxydes 111
4°) Etude par R.M.N. des produits obtenus 113

CONCLUSIONS 120

TROISIEME PARTIE : Peroxydation d'hétérocycles insaturés 123

I - Dihydro-2,3,4H pyranne 127
1°) Peroxydation et séparation des produits 127
2°) Structure du peroxyde 127

II - Dihydro-2,5 furanne 130
1°) Peroxydation et séparation des produits 130
2°) Structure du peroxyde 131

III - Dihydro-2,3 furanne 133

RESUME ET CONCLUSIONS 137

Vu et approuvé :
Bordeaux, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE